

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

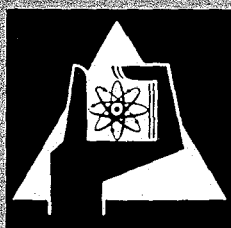
Januar 1971

KFK 1346

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1969

H. Krause



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

DATE OF REVIEW 09/18/2013 BY SP-1 JMM/ML/ML

PERSONNEL INFORMATION

NAME: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

SSN: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

DOB: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

AGE: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

HEIGHT: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

WEIGHT: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

HAIR: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

EYES: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

SCAR: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

MARKS: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

GLASSES: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

TOOTH: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

HAIR: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

EYES: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

SCAR: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

MARKS: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

GLASSES: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

TOOTH: [REDACTED] (S) [REDACTED] [REDACTED]

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1971

KFK 1346

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Jahresbericht 1969

von

H. Krause

unter Mitarbeit von W. Bähr, M. Bittmann,
W. Diefenbacher, S. Drobnik, W. Guber, J.J. Heil,
W. Hempelmann, M. Kienhöfer, W. Kluger, S. Kunze,
O. Nentwich, G. Rudolph, J. Saidl und
M.C. Schuchardt

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Karlsruhe

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG	1
	INTRODUCTION AND SUMMARY	8
2.	LABORGRUPPE	16
2.1	Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen	16
2.2	Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement - Wärmeentwicklung und Erhärtungszeit	21
2.3	Die Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten in radioaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure	26
2.4	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas	30
2.5	Verhalten von Glas in Salz bei erhöhter Temperatur	49
2.6	Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion	52
2.7	Dekontaminationsversuche an Metall- flächen in der Dampf-Flüssig-Phase	59
2.8	Wasserlabor	68
3.	PROJEKTGRUPPE	70
3.1	Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfallösungen (VERA)	70
3.2	Endlagerung radioaktiver Abfälle	74
4.	BETRIEBSGRUPPE	80
4.1	Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle	80

	Seite
4.2 Abwasserdekontamination	83
4.3 Einengung der festen radioaktiven Abfälle	89
4.4 Gerätedekontamination	92
4.5 Dekontaminations-Einsatzgruppe und Aktive Werkstatt	95
4.6 Abwasser-Sammel- und Kläranlage	99
4.7 Wasserlabor	101
Literatur	104

<u>TABLE OF CONTENTS</u>	Page
1. INTRODUCTION AND SUMMARY	1
INTRODUCTION AND SUMMARY (IN ENGLISH)	8
2. LABORATORY GROUP	16
2.1 Fixation of Radioactive Residues in Bitumen	16
2.2 Fixation of Radioactive Residues in Cement - Heat Evolution and Setting Time	21
2.3 Destruction of Nitric Acid and Nitrates in Radioactive Waste Solutions Through Formic Acid	26
2.4 Fixation of Highly Active Fission Products in Glass	30
2.5 Behavior of Glass in Salt at Elevated Temperature	49
2.6 Fixation of Highly Active Fission Products by Thermite Reaction	52

	Page
2.7 Decontamination Experiments on Metallic Surfaces in the Condensed Vapor Phase	59
2.8 Water Laboratory	68
3. PROJECT GROUP	70
3.1 Multipurpose Experimental Plant for the Solidification of Highly Active Waste Solutions (VERA)	70
3.2 Final Disposal of Radioactive Wastes	74
4. OPERATING GROUP	80
4.1 Transport and Storage of Radioactive Wastes	80
4.2 Decontamination of Radioactive Effluents	83
4.3 Handling of Solid Radioactive Wastes	89
4.4 Equipment Decontamination	92
4.5 Decontamination Squad and Active Workshop	95
4.6 Sewage Collection and Clarification Plant	99
4.7 Water Laboratory	101
References	104

1. EINLEITUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

H. Krause

Der Aufgabenbereich der Abteilung Dekontaminationsbetriebe wurde im Jahre 1969 um die Behandlung der inaktiven Abwässer erweitert. Um dem steigenden Umfang an verfahrenstechnischen und technischen Aufgaben begegnen zu können, wurde eine Projektgruppe gebildet. Ihre Hauptaufgaben sind die technische Betreuung der Betriebe und Laboratorien sowie die verfahrenstechnischen Entwicklungsarbeiten auf den Gebieten der Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen und der Endlagerung radioaktiver Abfälle. Im Zusammenhang mit der letztgenannten Aufgabe wurde die ehemalige Studiengruppe Tieflagerung in die Projektgruppe eingegliedert.

Die Abteilung ist jetzt wie folgt organisiert:

Abteilungsleiter: Dr. Krause

1. Laborgruppe

Dr. Guber, Dr. Rudolph, Dr. Saidl, DI Kunze, Ing. Drobnik, Ing. Kluger, Ing. Müller.

2. Projektgruppe. Leiter: DI Diefenbacher

DI Meier, DP Heil, Ing. Schuchardt.

3. Betriebsgruppe. Leiter: Dr. Bähr

Ing. Kienhöfer (Gerätedekontamination, Dekontaminations-Einsatzgruppe, Aktive Werkstatt), Ing. Nentwich (Abwasserdekontamination), Ing. Hempelmann (Einengung radioaktiver Abfälle, Lagerung und Transport, Klärwerk), Frau DCh Bittmann (Abwasserlabor).

Laborgruppe

Die Versuche zur Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen wurden fortgesetzt. Dabei zeigten die Auslaugversuche, dass ausser den sodahaltigen Proben auch einige andere zur Quellung neigen. Produkte mit feinkörnigen Salzen wiesen eine um den Faktor 6 - 7 höhere Auslaugbeständigkeit auf als solche mit grösseren Kristallen. Die Bestrahlung auf $5 \cdot 10^8$ rad führte zwar nur zu einer geringen Änderung des mittleren Molekulargewichts, jedoch wurde z.B. eine starke Erhöhung des Erweichungspunktes beobachtet. In Proben, die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit Kristallwasser enthielten, waren nach adsorbierten Dosen von $2,7 \cdot 10^8$ rad neben Wasserstoff und kleineren Mengen an leichten Kohlenwasserstoffen auch NO nachzuweisen. Die Versuche über die Brennbarkeit der Bitumenprodukte wurden insbesondere in Richtung auf nitrat-haltige Proben ausgedehnt.

Versuche zur Fixierung radioaktiver Verdampferkonzentrate in Zement zeigten, dass hochofenschlackenreiche Zementsorten die geringste Abbindewärme freisetzen und dass die Abbindezeit mit dem Gehalt an diesem Produkt zunimmt. Um eine zu grosse Wärmeentwicklung und ein zu frühes Erhärten zu vermeiden, sind deshalb Zementsorten mit einem hohen Gehalt an Hochofenschlacke am vorteilhaftesten. Zusätze der billigen Ölschieferasche verbessern die Ergebnisse.

Zur Erprobung der Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten durch Reaktion mit Ameisensäure im grösseren Maßstab wurde eine halbtechnische Anlage aufgebaut. Laborversuche zeigten, dass auch Alkali- und Erdalkalinitratre zersetzt werden können, sofern die Reaktion

in Gegenwart von Phosphor- oder Schwefelsäure durchgeführt wird. NO kann aus Abgasen entfernt werden, sofern diese zunächst zwecks Oxidation durch die zu denitrierende Ausgangslösung und erst anschliessend durch Ameisensäure geleitet werden.

Auf dem Sektor der Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas zeigte sich Filtrolit, ein Tuffgestein, gut geeignet als glasbildender Rohstoff. Die Ergebnisse der Versuche bezüglich der Rekristallisation deuten darauf hin, dass Gläser auf der Basis von Filtrolit beim raschen Abkühlen auf Temperaturen unter 600°C ihren glasigen Zustand bewahren, während beim Wiederaufwärmen auf über 600°C deutliche Kristallisationserscheinungen auftreten. Bei langsamem Abkühlen kommt man gleich zu einem polykristallinen Produkt.

Versuche zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Hinblick auf die vorgesehene induktive Heizung der Glasschmelztiegel zeigten, dass die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in gewissen Grenzen auch zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten herangezogen werden kann.

Die Auswaschversuche an verschiedenen Glastypeen wurden fortgesetzt, die hierfür verwendete Apparatur verbessert.

Die bereits früher beschriebene, nach einem Pot-Verfahren arbeitende Glasschmelzanlage wurde in eine heisse Zelle umgesetzt.

Im Zusammenhang mit dem Bau einer halbtechnischen Anlage wurden in einem Herstellerwerk Versuche mit einem Mittelfrequenz-Glasschmelzofen durchgeführt.

Im Hinblick auf die geplante Endlagerung der hochaktiven Gläser in einem Salzbergwerk sind Versuche über das Verhalten von Glas in Salz bei erhöhter Temperatur vorgesehen. Als erster Schritt wurde eine Versuchsanordnung entwickelt und auf ihre grundsätzliche Eignung getestet, bei der die Diffusionsvorgänge aus dem Glas in Salz bestimmt werden können. Daneben sind Untersuchungen in Vorbereitung zur Klärung der Frage, welche Reaktionen zwischen Steinsalz und Glas in Gegenwart von Sauerstoff sowie von Spuren an Wasser auftreten können.

Neben den Arbeiten zur Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas wird auch versucht, diese Stoffe durch eine Thermit-Reaktion in eine keramische Matrix einzuschliessen. Die in den bisherigen Versuchen erhaltenen Endprodukte zeigen gegenüber den bekannten Gläsern verbesserte chemische und physikalische Eigenschaften. Zur besseren Untersuchung des Verfahrens wurde eine kleine Laboratoriumsapparatur konstruiert, die eine kontinuierliche Zudosierung der Reaktionspartner sowie eine kontrollierte Ableitung, Untersuchung und Reinigung der Abgase erlaubt.

Projektgruppe

Mit dem Projekt Mehrzweckversuchsanlage zur Verfestigung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen (VERA) sollen die Voraussetzungen für hochaktive Versuche im halbtechnischen Maßstabe (~ 15 l/h) zur Verfestigung von konzentrierten Spaltproduktlösungen geschaffen werden. Der für VERA vorgesehene Prozess umfasst

- eine Denitrationsstufe zur Zerstörung der freien Salpetersäure und einiger Schwermetallnitratre mit Hilfe von Ameisensäure,

- einen Sprühkalzinator, der durch einen geschlossenen Kreislauf mit überhitztem Dampf direkt beheizt wird,
- eine Schmelzstufe zur Erzeugung der Glasschmelze.

Diese Verfahrenskombination und das in Anwendung gelangende Anlagenkonzept ("Rack"-Technik) erlauben sowohl eine kontinuierliche Betriebsweise und die Anpassung an grosse Durchsätze als auch eine weitgehende Flexibilität bei der Umrüstung auf andere Endprodukte als das zunächst vorgesehene Borosilikatglas.

Nach Abschluss der Versuchseinlagerungen mit schwach-aktiven Abfällen im Salzbergwerk Asse wird der Routinebetrieb vorbereitet. Hierfür waren Bedingungen für die Annahme der radioaktiven Abfälle zu entwerfen, die einerseits die Sicherheitsaspekte der Asse befriedigen und andererseits wirtschaftlich tragbar sind. Die spezifischen Aktivitäten in den Abfallstoffen wurden unter Berücksichtigung der zulässigen Oberflächendosisleistungen, der Stabilität der Verpackung und der Qualität der Fixierung festgelegt.

Die Beschickanlage für die Versuchseinlagerung mittelaktiver Abfälle wurde erprobt. Nach Durchführung einiger Verbesserungen wurde die Anlage demontiert und zur Asse transportiert. Der Aufbau in der Grube ist ab Mitte 1970 vorgesehen.

Für den Transport von mittelaktiven Abfällen wurde ein Sammelabschirmbehälter für sieben 200 l-Fässer entwickelt. Die Abschirmdicke des Grundbehälters von 150 mm Stahl-Wandstärke kann durch zwei Zusatzabschirmungen auf 200 und 245 mm Stahl verstärkt werden.

Die theoretischen und experimentellen Arbeiten zur Einlagerung hochaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse wurden fortgesetzt. Die Entwicklung geeigneter Transportbehälter wurde in Angriff genommen. Die Untersuchungen zum Projekt Kavernenanlage wurden weitergeführt. Das Ergebnis einer Erkundungsbohrung liegt jetzt vor.

Betriebe

Die Abwasserdekontamination, die im Jahre 1968 in Betrieb genommen wurde, ist im Berichtsjahr ohne Störungen gelaufen. Der Brüdenkompressionsverdampfer mit einer Leistung von 4,5 t/h hat sich sehr gut bewährt. Es werden Dekontaminationsfaktoren zwischen 10^5 und 10^6 erzielt. Die Restaktivität des Destillates lag in der Regel in der Grössenordnung von 10^{-7} $\mu\text{Ci/ml}$ für β -Strahler und $< 10^{-8}$ $\mu\text{Ci/ml}$ für α -Strahler. Eine Nachreinigung über Ionenaustauscher war bisher nie erforderlich.

Der Anfall an radioaktiven Abwässern ging im Jahre 1969 auf 8500 m^3 zurück, doch ist mit Inbetriebnahme der Wiederaufbereitungsanlage mit einer wesentlichen Steigerung zu rechnen. Allgemein ist festzustellen, dass die Aktivitätskonzentration in den Abwässern ständig zunimmt.

Der Anfall an festen schwachaktiven Abfällen ist im Jahre 1969 wiederum stark angestiegen. Mit 1050 m^3 war eine Steigerungsrate von über 40 % gegenüber 1968 zu verzeichnen. Der Anstieg an mittelaktiven Abfällen war noch grösser.

In der Veraschungsanlage wurden über 400 m^3 brennbare Abfälle verbrannt, wobei fast die Leistungsgrenze der

Anlage erreicht wurde. Die im vergangenen Jahr eingeführte Filterung der Abluft durch keramische Filterkerzen hat sich sehr gut bewährt.

Mit der Zunahme an brennbaren Abfällen um 56 % gegenüber dem Vorjahre ist eine weitere Steigerung des Lagerbestandes verbunden. Erst mit Inbetriebnahme der neuen Veraschungsanlage, mit deren Bau mittlerweile begonnen wurde, ist hier Abhilfe zu schaffen.

In der Gerätedekontamination ist der Durchsatz gegenüber 1968 nahezu konstant geblieben. Insgesamt wurden durch diese Gruppe bis Ende 1969 Geräte mit einem Neuwert von 14 Millionen DM dekontaminiert. Besonders zu erwähnen ist, dass in diesem Jahre die Anlage zur Behandlung von α -kontaminierten Geräten in Betrieb genommen wurde und erstmalig solche Geräte dekontaminiert werden konnten. Auch wurden die ersten ausgedienten Pu-Boxen verschrottet und einbetoniert.

Die Einsatzstunden des Dekontaminationstrupp sind im Berichtszeitraum gegenüber 1968 wiederum um 30% gestiegen. Besonders zu erwähnen sind zwei Einsätze, bei denen relativ hohe Konzentrationen an Plutonium grössere Gebäudeteile und Geräte kontaminierten.

Ausserdem hat sich gezeigt, dass der Bedarf an Wartungs- und Reparaturleistungen an kontaminierten Geräten und Pumpen stark angestiegen ist und eine "aktive Werkstatt" vollauf rechtfertigt. In zunehmendem Masse werden auch Abbrucharbeiten alter Anlagen und Gebäude durch den Dekontaminationstrupp ausgeführt.

INTRODUCTION AND SUMMARY

H. Krause

The responsibilities of the Abteilung Dekontaminationsbetriebe (decontamination division) at the Karlsruhe Nuclear Research Center were extended to the treatment of inactive effluents in the year 1969. To cope with the increasing technical and process-engineering tasks a project group has been formed. Main duties of this group are the provision of technical assistance for plant services and laboratories and technological development work in the solidification of high active fission product solutions and the perpetual storage of radioactive solid residues. In connection with the latter task the former study group for "deep storage" has been incorporated into the project group.

The division is now organized as follows:

Head of the Division: Dr. Krause

1. Laboratory Group

Dr. Guber, Dr. Rudolph, Dr. Saidl, DI Kunze, Ing. Drobnik, Ing. Kluger, Ing. Müller.

2. Project Group

Head: DI Diefenbacher
DI Meier, DP Heil, Ing. Schuchardt.

3. Plant Operation

Head: Dr. Bähr
Ing. Kienhöfer (equipment decontamination, decontamination squad, active workshop), Ing. Nentwich (effluent decontamination), Ing. Hempelmann (treatment of solid wastes, storage and transport, sewage plant), Frau DCh Bittmann (waste water laboratory).

Laboratory Group

Experiments continued on the fixation of radioactive residues in bitumen. Leaching tests showed a certain swelling tendency of bitumen products containing Na_2CO_3 and some other compounds. Bitumen products with small crystals showed 6 to 7 times better resistance towards leaching than comparable products containing larger crystals. Only minor changes in the mean molecular weight have been observed during external irradiations up to $5 \cdot 10^8$ rad; pronounced increases in the softening point were, however, detected. In bitumen samples containing hydrated $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, nitrogen monoxide was detected besides hydrogen and light hydrocarbons after external irradiation up to integrated doses of $2.7 \cdot 10^8$ rad. Experiments on the inflammability of bitumen products were extended towards nitrate containing bitumen mixtures.

In investigations on the fixation of radioactive evaporator concentrates with cement, cement types with high blast-furnace slag content showed least heat evolution during setting. Furthermore the setting time increased with increasing blast-furnace slag content. Utilisation of cement types with high blast-furnace slag content is thus of advantage, if a too fast heat evolution and concrete setting has to be avoided. Addition of inexpensive oil shale slag still ameliorates the results.

A pilot plant has been built for the demonstration on a larger scale of the decomposition of nitric acid and nitrates by means of formic acid. Lab-scale experiments showed, that both alkaline nitrates and alkaline earth

nitrates can be decomposed too if the reaction is performed in the presence of phosphoric or sulfuric acid. Nitrogen monoxide can be eliminated from off-gases, by passing the off-gas stream first through the nitric acid containing solution that has to be decomposed (oxidation of the NO) and afterwards through a solution of formic acid.

In the field of fixation of high active fission products in glass, filtrolit, a calcareous tufa, turned out to be a suitable glassforming raw material. Results of recrystallisation investigations indicate, that the glass phase is maintained if glass melts on the basis of filtrolit are cooled down fast to temperatures lower than 600°C. Reheating of the cooled down glasses to temperatures above 600°C leads, however, to pronounced crystallisation. Slow cooling of the glass melts leads directly to a polycrystalline compound.

In connection with the anticipated induction heating for the melting pots, the electrical conductivity of the glasses and glass melts has been experimentally determined. The investigations showed that the measurement of the electrical conductivity can - within certain limits - successfully be utilized for the determination of diffusion coefficients.

Leaching tests with various glass types continued; the leaching apparatus utilized was improved.

The bench-scale pot-type glass melting unit, described already in the preceding report, has now been installed in a hot cell.

In connection with the construction of a pilot plant, tests were performed with a medium frequency induction heated melting furnace at the manufacturing firm.

In view of the anticipated perpetual storage of the highly active glasses in a salt mine experiments are planned on the behaviour of glass in salt at elevated temperature.

In a first step, an experimental set up for the determination of diffusion reactions from glass into salt has been developed and tested. To solve the question, which reactions can occur between glass and rock salt in the presence of oxygen and traces of water, special investigations are furthermore under preparation.

Apart from the investigations on the fixation of highly active fission products in glass, studies are performed on the fixation of the fission products in a ceramic matrix by means of thermite processes. The final products obtained so far in the experiments showed improved chemical and physical properties if compared with those of the corresponding glasses.

In order to improve the examination of the procedure a small lab-scale unit was constructed, allowing both a continuous feeding of the different reaction compounds and a controlled venting, cleaning and analysis of the off-gases.

Project Group

The project multi-purpose demonstration plant for the solidification of highly radioactive fission product solutions, (VERA), aims at providing the technical means for the performance of pilot-scale tests (capacity ~15 l/hr) for the solidification of concentrated fission product solutions. The process selected for VERA contains

- a denitration step for the decomposition of free nitric acid and some heavy metal nitrates by means of formic acid,
- a spray calciner, with direct superheated steam heating in a closed circuit, and
- a melting step for the glass production.

This process combination and the particular rack technique provided for the technical realisation allow not only a continuous operation and adaptation to high throughputs but also an appreciable flexibility for changes to other final solid products than the boron silicate glass actually foreseen.

After termination of the low active solid waste storage tests in the Asse salt mine, the operation on a routine basis is now under preparation. To this end acceptance conditions for the solid radioactive wastes had to be defined, meeting both safety aspects of the Asse salt mine and economical considerations. Taking into account the permissible surface dose rates, the stability of the containment and packing, and the quality of the fixation, values for the specific activity of the solid wastes were defined.

The charging facility for the intermediate-level radioactive solid waste storage experiments has been tested. After accomplishment of some further improvements the facility was demounted and transported to the Asse salt mine. Installation in the mine is scheduled for mid 1970.

A shielded transport cask for intermediate-level waste with a holding capacity of seven 200 l drums was developed. The shielding thickness of the basis container of 150 mm steel can be increased to 200 and 245 mm steel, by two additional shielding cases.

Theoretical and experimental investigations continued on the storage of high-level waste in the Asse salt mine. Development of appropriate transport containers has started.

Investigation on the project cavern facility were carried on. Results of a first orienting bore are now available.

Plant Operation

The effluent decontamination plant, that started operation in 1968 has been running without difficulties throughout the reported period. The vapour compression evaporator of 4.5 t/hr capacity showed very successful operation. Decontamination factors obtained range between 10^5 and 10^6 . Residual activity in the distillate averaged the following order of magnitude: 10^{-7} $\mu\text{Ci/ml}$ for β -activity and $< 10^{-8}$ $\mu\text{Ci/ml}$ for α -activity. An additional ion-exchange treatment has up till now never been necessary.

Radioactive effluent production decreased in 1969 to 8500 m^3 ; for the future, however, a considerable increase

is expected after start-up of the reprocessing facility WAK. It is worthwhile to mention that the activity concentration of the effluents shows a steady increase.

The production of solid low-level waste showed again a marked increase in 1969. At a total production of 1050 m³ the increase amounted to more than 40 % of the 1968 values. A still higher increase was noticed in the production of solid intermediate waste.

More than 400 m³ combustible waste were burnt in the incinerator facility, thus reaching almost its capacity limit. Performance of the ceramic filter candles that have been installed in 1968 for the off-gas filtration was excellent.

Due to the increase in the production of combustible waste by 56 % a further increase in the storage inventory took place. This situation can only be overcome with the start-up of the new incinerator facility, the construction of which has now been started.

Almost the same throughput as in 1968 had to be handled in 1969 by the equipment decontamination plant. The purchase value of the equipment decontaminated totalled 14 million DM by the end of 1969. It is worthwhile mentioning that a facility for the treatment of α -contaminated equipment started operation during the reported period and that such material has been successfully decontaminated for the first time. Furthermore the first spent plutonium glove boxes were scrapped and the residues fixed with concrete.

Compared with 1968 the practical operation time of the decontamination squad still increased during the reported period by 30 %. Specially two missions have to be mentioned, where larger parts of a building and equipment had to be decontaminated from relatively high Plutonium contaminations. Furthermore it turned out that the demand for maintenance and repair work for contaminated equipment and pumps is steadily increasing, thus justifying the installation of an active workshop. Demolition of old installations and buildings is another steadily increasing task of the decontamination squad.

2. LABORGRUPPE

2.1 Fixierung radioaktiver Rückstände in Bitumen

W. Kluger

Die Endprodukte der Fixierung von imitierten Verdampferkonzentraten in Bitumen wurden 1969 weiter untersucht. Die bisherigen Ergebnisse sind in den vorangegangenen Jahresberichten [1a, 2a] sowie in einem KFK-Bericht [3] veröffentlicht worden.

Auslaugbarkeit

Die Auslaugbarkeit von Bitumenprodukten mit 38,5 Gew.-% Salzen in destilliertem Wasser wurde weiter verfolgt. Als Indikatorlement diente inaktives Natrium. Die über ein Jahr ermittelte Auslaugrate von 16 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung betrug im Durchschnitt $5 \cdot 10^{-4}$ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$. Die höchste Auslaugbarkeit von $2 \cdot 10^{-3}$ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$ wurde bei einer Probe der Zusammensetzung 19,25 Gew.-% NaNO_3 , 19,25 Gew.-% Soda, Rest Mexphalt 15 beobachtet, die niedrigste von $1 \cdot 10^{-5}$ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$ bei einer Probe aus 19,25 Gew.-% NaNO_3 , 19,25 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Rest Mexphalt 15. Fasst man die im Labormaßstab ermittelten Ergebnisse zusammen und rechnet sie auf die Auslaugung einer 200 l-Probe eines Bitumen-Salzgemisches ohne Umhüllung um (dabei wird angenommen, dass die Geometrie der Probe dem 200 l-Standardfass für radioaktive Abfälle entspricht), so werden nach einjähriger Lagerung der Probe in destilliertem Wasser etwa 1,5 % der ursprünglich

fixierten radioaktiven Substanz ausgelaugt. Auslaugversuche an 200 l-Blöcken aus einem mit Salzlösung abgebundenen Zement-Ölschieferasche-Gemisch ergaben, dass bei diesem Produkt 1,5 % des Salzgehaltes schon innerhalb von 3 Tagen eluiert wurden.

Auf die Tatsache, dass sodahaltige Bitumenproben während der Wasserlagerung schon innerhalb weniger Wochen Quellungen zeigen, wurde bereits hingewiesen [2a]. Bei längerer Wasserlagerung trat diese Erscheinung auch bei Bitumen-Salz-Gemischen anderer Zusammensetzung auf, jedoch weniger deutlich als bei sodahaltigen Bitumenproben. In einer Probe der Zusammensetzung 34,4 Gew.-% NaNO_3 , 4,1 Gew.-% Na_2SO_4 , Rest Mexphalt 15 betrug nach 437 Tagen Wasserlagerung die Volumenzunahme durch Quellung etwa 20 % des ursprünglichen Volumens. Die über ein Jahr gemittelte Auslaugrate dieser Probe lag bei $2 \cdot 10^{-4} \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}]$.

Zur Erhöhung der Auslaugbeständigkeit wurde die Wirksamkeit einer Schutzbarriere aus reinem Bitumen (5 mm stark) als Umhüllung von Bitumen-Salz-Gemischen geprüft. Dabei wurde festgestellt, dass derart geschützte Bitumenproben mit etwa 40 Gew.-% NaNO_3 innerhalb der bisherigen Beobachtungszeit von drei Monaten vollständig auslaugbeständig sind. Dieser Versuch wird noch fortgesetzt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Auslaugrate von der Korngröße der fixierten Salze wurden Bitumenproben von 38,5 % Salzgehalt hergestellt durch Einrühren von zerkleinertem und gesiebttem Kochsalz (Siebfraktionen 0,5 - 0,8 mm bzw. 0,05 - 0,08 mm). Nach 45 Tagen Lagerung in destilliertem Wasser zeigte sich, dass

die Bitumenproben mit den kleineren Salzkristallen um den Faktor 6 bis 7 auslaugbeständiger waren, als die Proben mit der gröbereren Fraktion. Dieser zunächst überraschende Befund wird noch weiter verfolgt.

Strahlenbeständigkeit

Für die Bitumensorten Mexphalt 15 und PH 55/65 wurde die Änderung des mittleren Molekulargewichtes nach Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf $5 \cdot 10^8$ rad mit Hilfe eines Dampfdruckkosmometers gemessen.^{+) Die Bestrahlung wurde in der bereits früher [2a] beschriebenen Weise vorgenommen. Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, dass nach der Bestrahlung relativ geringe Änderungen des mittleren Molekulargewichtes mit deutlichen Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Bitumens verbunden sind.}

Tabelle 1 Änderung des mittleren Molekulargewichtes und der Härte von Bitumen durch Bestrahlung mit 10 MeV-Elektronen auf $5 \cdot 10^8$ rad

Bitumen		mittleres Molekulargewicht	Erweichungspunkt °C (Ring und Kugel)
Mexphalt 15	unbestrahlt	1080	64,5
	bestrahlt	1230	83,5
=====			
PH 55/65	unbestrahlt	900	58,5
	bestrahlt	1040	70

^{+) Für die Möglichkeit zur Benützung des Gerätes danken wir dem Institut für Strahlenchemie des Kernforschungszentrums.}

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Bitumenproben bestrahlt, um die Freisetzung von Radiolysegasen zu untersuchen. Dazu wurden reine Bitumina (Mexphalt 15 und PH 55/65) bzw. Gemische dieser Sorten mit etwa 40 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ unter einem Vakuum von etwa 10^{-3} Torr in Glasampullen eingeschmolzen und mit 10 MeV-Elektronen auf $2,7 \cdot 10^8$ rad bestrahlt. Die Bitumen- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gemische wurden durch Einrühren entweder wasserfreier $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Kristalle oder einer wässrigen Lösung von Calciumnitrat in Bitumen von 150°C hergestellt. Die durch Einrühren von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hergestellten Endprodukte enthalten noch etwa 8 Gew.-% Wasser, das als Kristallwasser gebunden ist. (Im allgemeinen ist der Wassergehalt fester Bitumen-Salz-Produkte kleiner als 0,5 %).

Nach der Bestrahlung wurden die Glasampullen etwa 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 150°C erwärmt, um auch die in der Bitumenmatrix in Form von Gasblasen eingeschlossenen Radiolysegase freizusetzen. Die qualitative Bestimmung der Gase wurde massenspektrometrisch durchgeführt^{+) und erbrachte folgende Ergebnisse: Der Hauptbestandteil der Radiolysegase ist Wasserstoff; daneben lassen sich kleinere Mengen an leichten Kohlenwasserstoffen nachweisen. Bei den wasserhaltigen Bitumen- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gemischen wurden noch Anteile von NO gefunden.}

Prüfung der Brenneigenschaften von Bitumen-Nitratsalz-Produkten

Die Verdampferkonzentrate enthalten nicht nur inerte Salze, sondern häufig auch grosse Mengen von Nitraten.

^{+) Herrn M. Durm (Institut für Kernchemie der Universität Marburg) danken wir für massenspektrometrische Untersuchungen der Radiolysegase der bestrahlten Bitumina.}

Es wurde untersucht, ob durch die Fixierung grosser Nitratmengen in Bitumen die Brennbarkeit wesentlich erhöht wird und ob die Produkte stossempfindlich sind. Zunächst wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft e.V., Berghausen, die Brenneigenschaften von Bitumenprodukten mit 60 Gew.-% Nitratsalzen untersucht. Da Schwermetallsalze die Abbrandgeschwindigkeit katalysieren können, wurden die Untersuchungen auf nitrathaltige Bitumenproben ausgedehnt, welche zusätzlich noch Schwermetallsalze enthalten. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Über die Ergebnisse wird Ende 1970 zusammenfassend berichtet.

2.2 Fixierung radioaktiver Rückstände in Zement - Wärmeentwicklung und Erhärungszeit

G. Rudolph

Bei der Fixierung von Verdampferkonzentraten in Zement treten oft Schwierigkeiten dadurch auf, dass die Konzentrate noch warm sind und dadurch ein verfrühtes Festwerden der Zementmischung oder eine allzu rasche Freisetzung der Abbindewärme bewirken. Es erschien daher wichtig, die handelsüblichen Zementsorten auf ihr Verhalten beim Abbinden mit simulierten Verdampferkonzentraten unter betriebsähnlichen Bedingungen zu untersuchen, um einen Überblick über ihre Eignung für die Fixierung radioaktiver Konzentrate zu erhalten.

Untersucht wurden von allem die in der Bauindustrie hauptsächlich verwendeten Sorten Portlandzement (PZ), Eisenportlandzement (EPZ) und Hochofenzement (HOZ). Der erstgenannte besteht im wesentlichen aus Zementklinker, EPZ enthält daneben bis zu 30 % Hochofenschlacke, HOZ über 30 %. Spezialsorten mit besonders hohem Gehalt an Hochofenschlacke sind Aquament HOZ und Sulfathüttenzement (SHZ); Trasszement (TZ) besteht aus Zementklinker mit Beimengungen von Trass, einem vulkanischen Tuff. Soweit verfügbar, wurden von jeder Zementsorte die Qualitäten 275 und 375 untersucht; die letztere ist feiner vermahlen und liefert den festeren Betonblock. Da es sich in Karlsruhe bei der Verfestigung der Verdampferkonzentrate aus Kostengründen eingebürgert hat, ein Bindemittelgemisch aus gleichen Teilen Zement und Ölschieferasche (ÖSA)

einzusetzen, wurden neben den reinen Zementen auch diese Mischungen in die Versuche einbezogen.

Als Abbindeflüssigkeit diente ein simuliertes Verdampferkonzentrat der Zusammensetzung 350 g NaNO_3 , 20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 10 g KCl , 10 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 1000 ml Leitungswasser.

Beschreibung der Versuche

Zur Messung der Erhärtungszeit wurde eine Mischung von 300 g Zement und 150 ml Salzlösung angesetzt und 3 Minuten gerührt. Sofort anschliessend wurden sechs Reagenzgläser (16 cm Länge) bis zu einer Höhe von 10 cm mit dem Brei gefüllt und in ein thermostatisiertes Bad von 80°C bzw. 50°C eingehängt. In Abständen von 10 Minuten wurde je ein Reagenzglas herausgenommen und das Fortschreiten der Erhärtung verfolgt. Dazu wurde das Reagenzglas senkrecht eingespannt und ein mit einem aufgesteckten Gummistopfen beschwerter Glasstab von 6 mm Durchmesser (Gesamtgewicht 95,5 g) auf die Zementoberfläche aufgesetzt. Die Eindringtiefe wurde gemessen. In Tabelle 2 ist angegeben, nach welcher Zeit zum ersten Mal der Stab nicht mehr nennenswert in den Zement eindringen konnte. Die Zeit wurde nicht über 60 Minuten hinaus verfolgt.

Die Apparatur zur Messung der Wärmeentwicklung beim Abbinden bestand aus einem Plastikbecher, der mittels Häkchen in ein Dewar-Gefäss eingehängt wurde. Durch einen Plastikdeckel hindurch wurde ein Rührer aus Edelstahl und ein Thermometer mit Einteilung in Zehntelgrade eingeführt. Für jeden Versuch wurden 375 ml Salzlösung vorgelegt, die Temperatur abgelesen und

nach Einschalten einer Stoppuhr unter langsamem Rühren so schnell wie möglich 750 g Zement zugegeben. Hierzu waren 2 bis 2,5 Minuten erforderlich. Gleichzeitig wurde zunächst alle 30 Sekunden, später in grösseren Abständen die Temperatur abgelesen. Die Differenz zwischen der höchsten Temperatur, die innerhalb der ersten 60 Minuten erreicht wurde, und der Ausgangstemperatur wurde in Tabelle 3 aufgenommen.

Ergebnisse

Die Erhärtungszeiten bei erhöhter Temperatur sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Erhärtungsdauer mit dem Gehalt an Hochofenschlacke zunimmt und mit der Feinheit des Zements abnimmt. Die Abbindezeiten von Mischungen mit Ölschieferasche sind länger als die von reinen Zementen, obwohl reine ÖSA mit Salzlösung sogar in der Kälte ziemlich schnell erhärtet.

Tabelle 3 zeigt die Temperaturerhöhung beim Anrühren von Salzlösungen mit den angegebenen Zementsorten (allein oder im Gemisch mit ÖSA) innerhalb der ersten 60 Minuten. Es ist bekannt, dass die Abbindewärme von Zementen mit dem Gehalt an Hochofenschlacke sinkt und mit dem Grad der Feinheit steigt. Die gefundenen Werte, die sich übrigens auf $0,1^{\circ}\text{C}$ genau reproduzieren liessen, geben im wesentlichen diese Tendenz wieder. Wenn das Bild trotzdem uneinheitlich ist, muss man wohl hauptsächlich an zwei Erklärungen denken, nämlich die Schwankungsbreite der Produkte von verschiedenen Herstellern und Chargen und die Tatsache, dass nicht nur die Wärmetönung, sondern auch die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung für den Temperaturverlauf massgebend ist.

In der Tat ist der Verlauf der Temperaturkurven nicht einheitlich. In den ersten zehn Minuten erfolgt ein steiler Anstieg, der bei reinen Zementen in der Regel schon während der ersten Stunde zum Stillstand kommt, während bei den Mischungen mit ÖSA der Anstieg nach 60 Minuten noch anhält.

Die Untersuchungen zeigen, dass unter dem Gesichtspunkt des Härungsverhaltens den hochofenschlackenreichen Zementen der Vorzug gegenüber den Portlandzementen gegeben werden muss. Der besonders geeignete Sulfathüttenzement ist leider in Deutschland nicht mehr im Handel.

Tabelle 2 Erhärtungszeiten (in Minuten) bei 50°C und 80°C von mit Salzlösung angerührten Zementen und Zement-Ölschieferasche-Gemischen.

Zementsorte	Erhärtungszeit [min]		
	reiner Zement		Mischung mit ÖSA (1:1)
	50°C	80°C	80°C
PZ 275	>60	50	60
PZ 375	50	10	20
EPZ 275	-	30	60
EPZ 375	>60	20	30
HOZ 275	-	>60	50
HOZ 375	>60	20	40
Aquamant HOZ 275	>60	50	>60
SHZ 375	-	>60	>60
TZ 30/70	-	20	40

Tabelle 3 Temperaturanstieg beim Abbinden von Zement und Zement-Ölschieferasche-Mischungen mit Salzlösung innerhalb der ersten 60 Minuten.

Zementsorte	Temperaturanstieg [$^{\circ}\text{C}$]	
	reiner Zement	Mischung mit ÖSA (1:1)
PZ 275	9,3	8,0
EPZ 275	7,1	6,9
HOZ 275	8,4	8,1
Aquament HOZ 275	9,6	6,4
PZ 375	14,1	7,9
EPZ 375	8,4	8,8
HOZ 375	10,4	8,0
SHZ 375	2,4	5,3
TZ 30/70	10,3	11,2
Ölschieferasche	9,8	

2.3 Die Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten in radioaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure

S. Drobnik

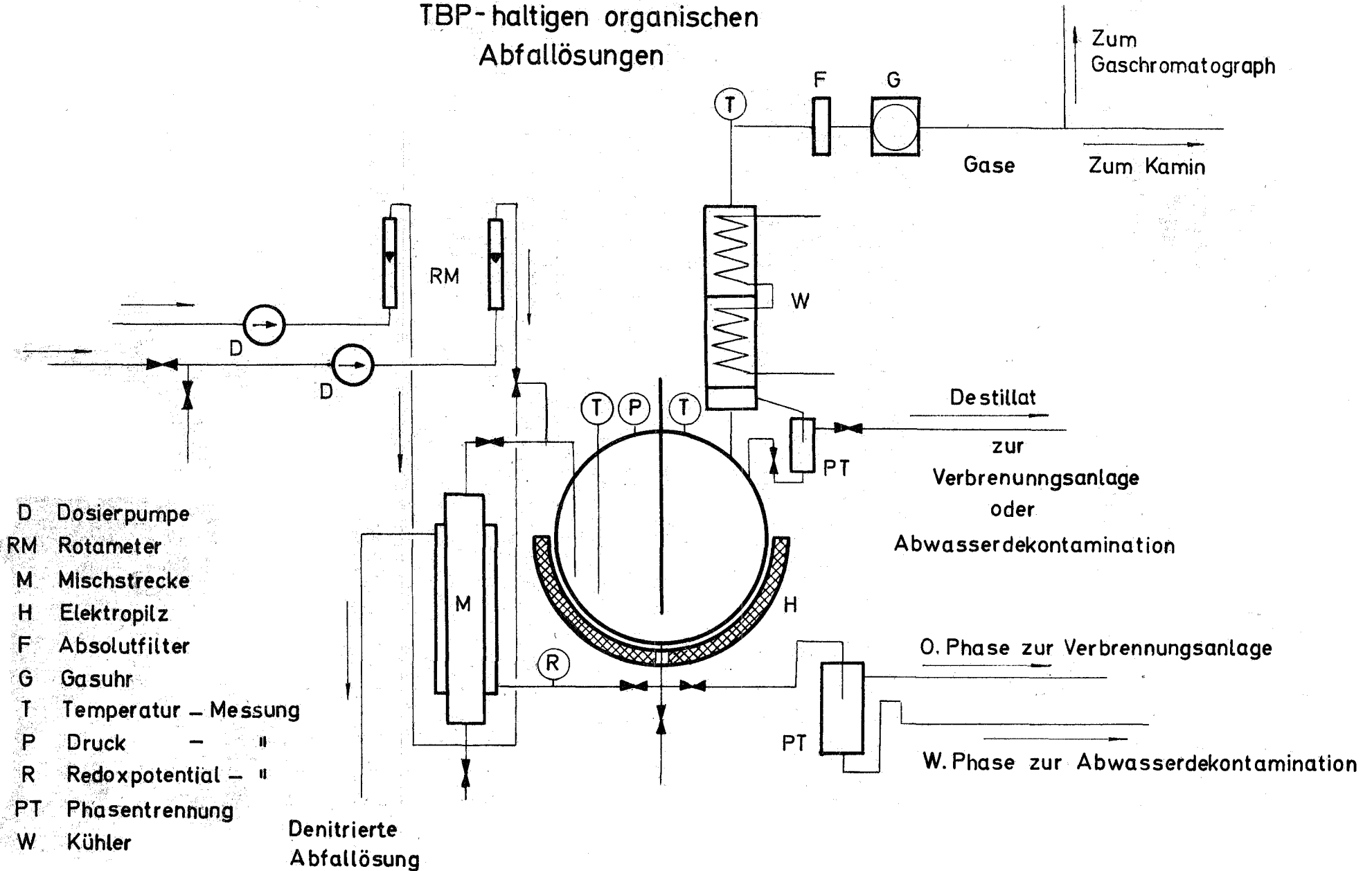
Aufbau einer halbtechnischen Versuchsanlage

Auf der Grundlage des in früheren Jahren im Labor ausgearbeiteten Denitrierungsverfahrens [1b, 2b] wurde eine halbtechnische Anlage geplant und gebaut. Sie ist eingerichtet für diskontinuierliche und kontinuierliche Denitrierungsversuche; daneben ist sie auch für die Verseifung von tributylphosphathaltigen organischen Abfallösungen verwendbar.

Der Aufbau der weitgehend aus Glas gefertigten Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der Reaktionsraum ist ein 100 l - Rundkolben, der elektrisch durch eine Heizhaube von 6 kW Leistung beheizbar ist. Die Reaktionspartner werden durch Dosierpumpen (maximale Leistung 40 l/h) direkt oder über eine beheizte Mischstrecke in den Reaktionsbehälter eingeleitet. Die entweichenden Dämpfe werden in einem Rückflusskühler von 2 m² Oberfläche kondensiert. Das Kondensat kann in den Kolben zurückgeführt oder abgeleitet werden. Die nicht kondensierbaren Gase werden über ein Absolutfilter und eine Gasuhr in das allgemeine Abluftsystem geleitet.

Die denitrierte Lösung verlässt das Reaktionsgefäß und wird durch den Mantel der Mischstrecke geleitet. Hier gibt sie einen Teil ihrer Wärme an die Ausgangslösungen ab; gleichzeitig wird durch diese Anordnung das Niveau im Reaktionsgefäß konstant gehalten. Steuerung

Abb. 1 Pilotanlage zur Behandlung von salpetersauren wässrigen und TBP-haltigen organischen Abfallösungen



und Überwachung erfolgen fernbedient über die Messung von Temperatur, Druck und Redoxpotential.

Bei der Verseifung von tributylphosphathaltigen Abfalllösungen [1c] wird die Lösung anschliessend an die Reaktion in einem besonderen Behälter in ihre Phasen getrennt, die dann jede für sich weiterverarbeitet werden.

Laborversuche

Es wurde bereits früher beobachtet, dass Ameisensäure ausser Salpetersäure auch Nitrate zersetzt, ausgenommen die der Alkali- und Erdalkalimetalle. Neuere Versuche haben ergeben, dass sich auch diese reduzieren lassen, wenn vor der Denitrierung Phosphor- oder Schwefelsäure zugegeben wird.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Salpetersäure und Ameisensäure wurde durch Messung des Redoxpotentials verfolgt. In simulierten Spaltproduktlösungen unter den früher [2b] angegebenen Versuchsbedingungen ist der Redoxprozess nach etwa 25 Minuten beendet, wobei die gesamte Salpetersäure und 26% der Nitrate zersetzt werden. Ferner konnte in Laborversuchen gezeigt werden, dass sich der Prozess der kontinuierlichen Denitrierung über das Redoxpotential kontrollieren und steuern lässt.

Untersuchungen zur Abgasreinigung

Die Abgase der Denitrierung mit Ameisensäure enthalten neben N_2O und CO_2 etwa 5 Vol.-% NO . Durch Änderung der

Versuchsparameter lässt sich dieser Anteil nicht mehr nennenswert verringern. Da NO zu den giftigen Stickoxiden gehört und sein MAK-Wert nur 5 ppm beträgt, ist es bei einer grösseren Anlage notwendig, das NO aus den Abgasen zu entfernen. Hierfür wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Reduktion der nitrosen Gase mit Ameisensäure beruht. Da NO nicht mit Ameisensäure reagiert, muss eine Oxidation zu höheren Stickoxiden vorausgehen. Zu diesem Zweck werden die Abgase zunächst durch eine Kolonne mit simulierter Spaltproduktlösung geleitet; die darin enthaltene Salpetersäure dient als Oxidationsmittel. Anschliessend werden sie in einer zweiten Kolonne über die für die Denitrifizierung vorgesehene Ameisensäure geleitet.

Die Untersuchung der Reaktion von Stickoxiden mit Ameisensäure mit Hilfe eines Gaschromatographen ergab, dass alle nitrosen Gase ausser NO reagieren und zu N_2O reduziert werden. Die Reaktion verläuft ohne Schwierigkeiten; sie wird beschleunigt durch Mangansalze, insbesondere durch $MnSO_4$ und Schwefelsäure.

2.4 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas

W. Guber

Glasschmelzversuche

Wie bereits früher beschrieben [1d, 2c], wurde in Karlsruhe für die Verfestigung der hochaktiven Spaltproduktlösungen ein Borosilikat-Glas gewählt. Die dabei zunächst als Glasbildner verwendeten Materialien (z.B. Nephelin-Syenit) bereiteten jedoch Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Förderung in die Versuchsaapparaturen, die durch Verwendung eines sehr reinen, hochdispersen Siliciumdioxids (Aerosil) weitgehend vermieden werden konnten.

Angeregt durch Arbeiten im Hahn-Meitner-Institut Berlin [4] wurde Filtrolit als Glasbildner untersucht. Filtrolit ist ein Tuffgestein und findet Verwendung als Ionenaustauschermaterial. In seiner Zusammensetzung ist er dem Basaltgestein ähnlich, das von Saidl und Mitarbeitern [5] mit gutem Erfolg als Glasbildner verwendet worden ist. In Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen von Filtrolit und Basalt miteinander verglichen.

Tabelle 4 Chemische Zusammensetzung von Filtrolit und Basalt in Gewichtsprozent

	Filtrolit	B a s a l t	
		nach [5]	nach [6]
SiO ₂	37,00	43,5 - 47,0	49,06
Al ₂ O ₃	15,00	11,0 - 13,0	15,70
Fe ₂ O ₃	9,10	4,0 - 7,0	5,38
FeO		5,0 - 8,0	6,37
TiO ₂	2,34	2,0 - 3,5	1,36
MnO		0,2 - 0,3	0,31
MgO	5,30	8,0 - 11,0	6,17
CaO	12,00	10,0 - 12,0	8,95
Na ₂ O	3,40	2,0 - 3,5	3,11
K ₂ O	3,50	1,0 - 2,0	1,52
P ₂ O ₅		0,5 - 1,0	0,45
Glühverlust (H ₂ O)	10,60		1,62

Die Tabelle zeigt, dass beide Mineralien fast alle für das gewählte Glas nötigen Oxide enthalten, so dass sie beide gleich gut verwendbar sind. Lediglich Boroxid muss noch zugesetzt werden.

Mit Gemischen dieser Glasbildner und simulierter Spaltprodukte wurde eine Reihe von Schmelzen durchgeführt, wobei aus Beschaffungsgründen als Ausgangsmaterial hauptsächlich Filtrolit verwendet wurde.

In Tabelle 5 ist die Zusammensetzung typischer Gläser mit Filtrolit und Basalt als Hauptglasbildnern aufgeführt, Tabelle 6 zeigt ihre physikalischen Eigenschaften. Gläser auf Basaltbasis weisen allgemein etwas höhere Schmelzpunkte auf als Filtrolitgläser.

Tabelle 5 Zusammensetzung einiger typischer Gläser auf Filtrolit- bzw. Basaltbasis, bezogen auf 1 l Abfalllösung (HAW)

Bestandteile	Filtrolitglas 182/4		Filtrolitglas 182/5		Basaltglas 183/1	
	g	%	g	%	g	%
<u>Abfallbestandteile</u>						
Spaltprodukt-oxide	78,09	12,71	78,09	26,78	78,09	22,16
Korrosionsprodukt-oxide	0,18	0,03	0,18	0,06	0,18	0,05
Na ₂ O	31,00	5,04	31,00	10,63	31,00	8,80
<u>Glasbildner</u>						
Filtrolit	375,48 ⁺	61,05	151,53 ⁺	51,96	--	--
Basalt	--	--	--	--	196,76 ⁺	55,84
Al ₂ O ₃	20,00	3,25	--	--	--	--
B ₂ O ₃	60,00	9,76	30,80	10,56	21,30	6,04
Li ₂ O	--	--	--	--	25,00	7,09
TiO ₂	50,00	8,13	--	--	--	--
S u m m e	614,75	99,97	291,60	99,99	352,33	99,98

⁺ umgerechnet auf wasserfreies Produkt

Tabelle 6 Physikalische Daten der in Tabelle 5 aufgeführten Gläser

	182/4	182/5	183/1
Einengungsfaktor (1 HAW: 1 Glas)	4,95 : 1	10,15 : 1	8 : 1
Dichte [g/cm ³]	3,0	2,92	2,8
Alkali-Auswaschrates [µg Na ₂ O/100 ml·3h]	141	1030	4500
Viskosität 100 Poise bei [°C]	1150	1100	1200

Aus Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass mit steigendem Gehalt an Spaltproduktoxiden auch die Alkali-Auswaschrate steigt. Das erklärt sich dadurch, dass mit der Spaltproduktkonzentration im Glas auch die Konzentration an Alkali-Elementen zunimmt, wobei neben den Spaltprodukten Caesium und Rubidium auch Natrium aus der chemischen Aufarbeitung der bestrahlten Kernbrennstoffe in dem hochaktiven Abfall vorhanden ist. Um die Auswaschraten herabzusetzen, sollte deshalb versucht werden, die Natriumkonzentration der Spaltproduktlösungen möglichst niedrig zu halten.

Versuche zur Rekrystallisation

Die Gläser auf Filtrolitbasis weisen eine gute Qualität auf. Der glasige Zustand ist stark von dem Abkühlverfahren abhängig. Wird die Schmelze in einer Zeitdauer von etwa einer Stunde von 1100°C auf 600°C abgekühlt und dann langsam getempert, so entstehen gute Gläser, wie Abb. 2 zeigt. Die vereinzelt vorkommenden Kristalle sind möglicherweise Zirkonoxid (Baddeleyit), das sich im Glas nicht gelöst hat.

Um die Rekrystallisationsvorgänge zu untersuchen, wurde eine Anzahl von abgekühlten Glasproben erneut auf Temperaturen zwischen 100 und 700°C erwärmt und nach Erreichen bestimmter Endtemperaturen rasch abgekühlt. Die so "eingefrorenen" Gläser wurden im Mikroskop untersucht. Dabei zeigte keine der Proben, die auf weniger als 600°C erwärmt worden waren, eine strukturelle Veränderung. Bei Temperaturen von mehr als 600°C setzte dagegen der Kristallisationsvorgang ein. In Abb. 3 ist die Bildung von Nephelinkristallen zu erkennen.

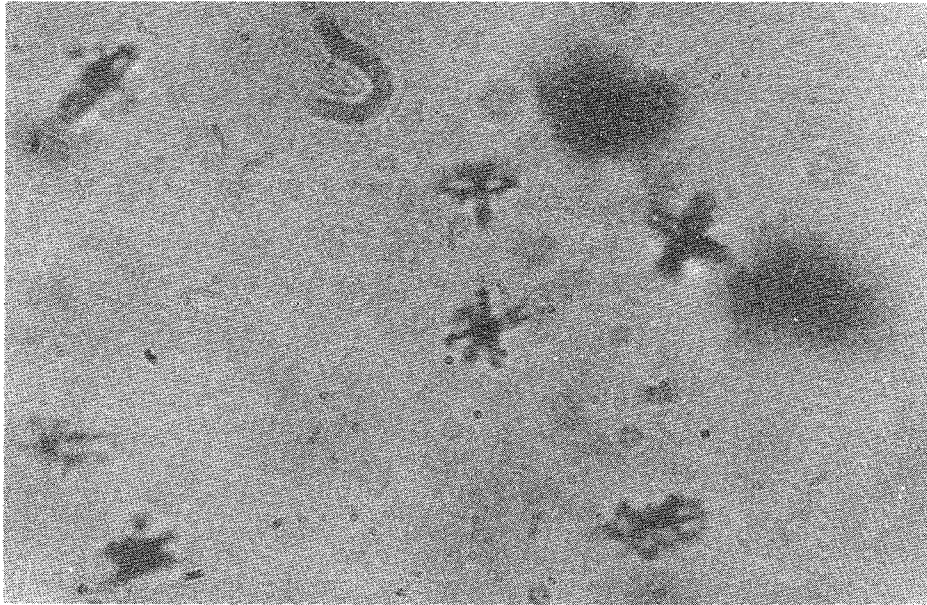


Abb. 2 Mikroskopische Aufnahme eines Filtrolit-Glases mit Spaltprodukt oxiden (Vergrößerung 675:1). Die sternförmigen mikrokristallinen Einschlüsse sind ungelöste Zirkonoxid-Kristalle.

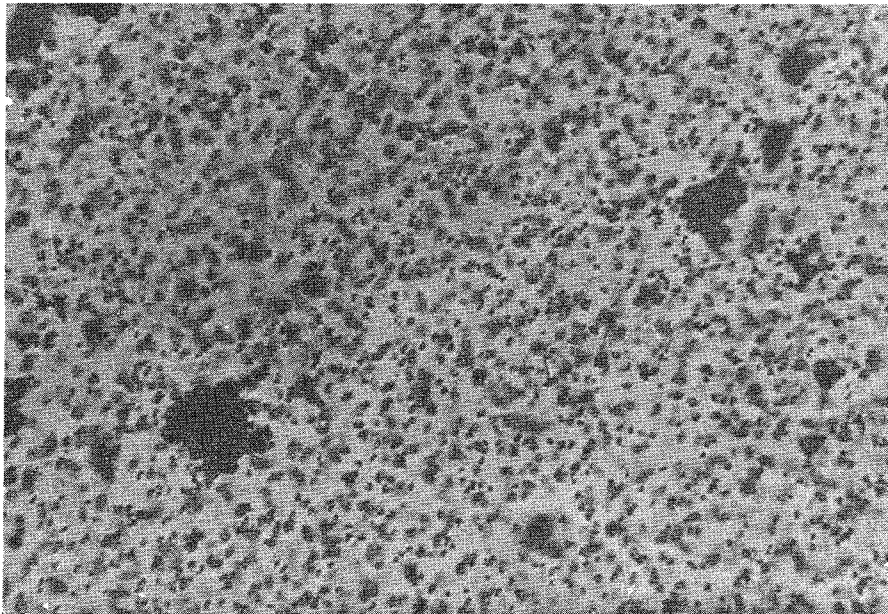


Abb. 3 Mikroskopische Aufnahme eines Filtrolit-Glases nach Wiedererwärmung auf 700°C (Vergrößerung 400:1).

Ein ganz anderes Bild bekommt man bei einer langsamen Abkühlung der Glasschmelze. Das Endprodukt ist kein Glas, sondern eine polykristalline Masse. Die auf Abb.4 erkennbaren Kristalle sind nach einer mikroskopischen Durchmusterung eine Mischung aus Tridymit (Nadeln) und Mischsilikaten.

Bei der Lagerung der hochaktiven Glasblöcke im Salzbergwerk Asse sind, wie theoretische Berechnungen [7] und Modellversuche [8] zeigten, Temperaturen von 200 - 400°C an der Oberfläche und 600 - 800°C in der Zylinderachse zu erwarten. Dies bedeutet, dass man im Zentrum der Zylinder mit einer Rekrystallisation des Glases zu rechnen hat.

Elektrische Leitfähigkeit und Natriumdifusionskoeffizienten im Glas

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Gläser und Schmelzen ist von Bedeutung, wenn man zum Glasschmelzen eine Hochfrequenz-Induktionsanlage benutzt. Mit steigender Temperatur steigt nämlich die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze an, sodass eine unzulässig hohe Temperatur im Innern des Tiegels entstehen kann und dieser unter Umständen von innen zerstört wird.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind jedoch auch in Zusammenhang mit der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Natrium in Natriumsilikat-Gläsern interessant, da durch die Nernst-Einstein-Formel eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten möglich ist. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von R.N. Heckman [9] und G.H. Frischat [10,11] hingewiesen.



Abb. 4 Langsam abgekühltes Filtrolit-Glas
(Vergrößerung 400:1)

Um einen Begriff über die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze und der fertigen Gläser zu bekommen, wurden einige Messungen vorgenommen. Die Anordnung ist in Abb. 5 dargestellt. Die Leitfähigkeit wurde zwischen zwei je 1 cm^2 grossen Platinelektroden, die in die Schmelze oder in das fertige Glas eingetaucht sind, gemessen. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Thermoelementes in der Nähe der Messelektroden. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 1 cm .

Abb. 6 zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Na-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist der im Umwandlungsbereich Schmelze/festes Glas auftretende Sprung der Leitfähigkeit gut sichtbar. Die elektrische Leitfähigkeit wurde

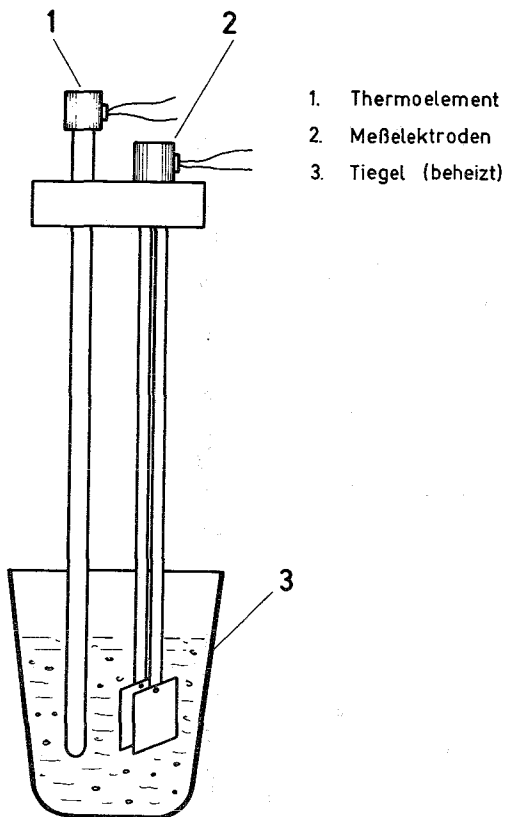


Abb. 5
Messanordnung zur
Bestimmung der
elektrischen Leit-
fähigkeit von
Glasschmelzen

mit einem Leitfähigkeitsgerät der Fa. Radiometer gemessen. Da der Messbereich des Gerätes nur bis $10^{-2} \mu\text{S}$ ($10^8 \Omega$) reichte, konnten die Messungen nur bis herab zu etwa 200°C durchgeführt werden.

Die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit, die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten für Natrium sowie Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren der Arrhenius-Gleichung für die Na-Diffusion sind in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt und mit den Literaturwerten [11] verglichen.

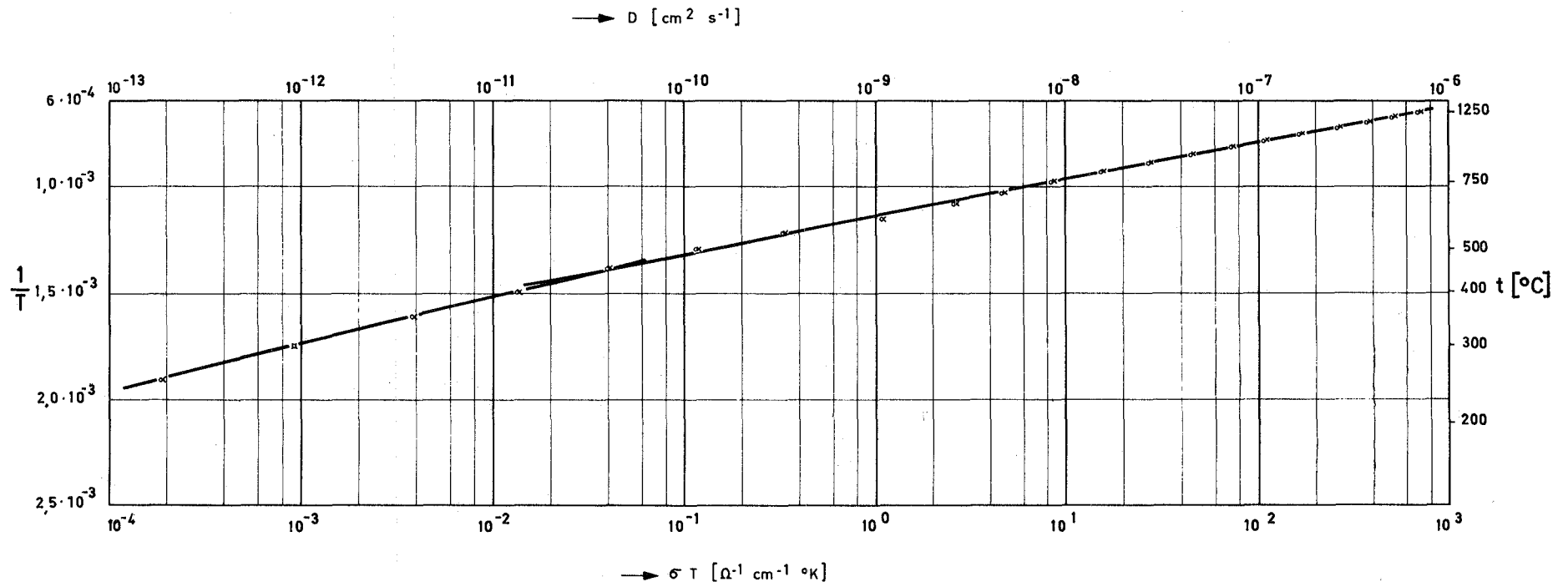


Abb. 6 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten von Natrium mit der Temperatur bei Filterlitglas 182/4

Tabelle 7 Frequenzfaktoren σ_0 und Aktivierungsenergien E_a der Na-Diffusion

Probe	Temperatur [°C]	Frequenzfaktor	Aktivierungsenergie E_a [kcal/Mol]
Schmelze 182/4	1250 - 440	σ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹ $3,1 \cdot 10^{-3}$	26,7
	440 - 215	3,3	16,3
Na ₂ O·2CaO·3 SiO ₂ Polykristall	900 - 470	89,9	26,2
Na ₂ O·2CaO·3 SiO ₂ - Glas [11]	600 - 250	$6,98 \cdot 10^2$	25,9
Na ₂ O·2 CaO·3 SiO ₂ - Glas aus Na-Selbst- diffusion [11]	650 - 200	D_0 [cm ² /sec]	27,5
		$3,67 \cdot 10^{-2}$	

Tabelle 8 Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit (σ) und der Diffusionskoeffizienten (D)

Probe	Temperatur [°C]	σ [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹	D [cm ² /sec]
Schmelze 182/4	1250	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
	1000	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	750	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-9}$
	500	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
	440	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$
	250	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Na ₂ O·2CaO·3SiO ₂ - Glas [11]	633	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$
	517	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$9,08 \cdot 10^{-10}$
	435	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-10}$
	207	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-14}$

Dieser Vergleich zeigt eine gewisse Übereinstimmung der ermittelten Werte mit den Messungen von Frischat, insbesondere bei den Werten für die Aktivierungsenergien und Diffusionskoeffizienten für Natrium. Die abweichenden Werte der Frequenzfaktoren sind durch unterschiedliche Zusammensetzung der Proben zu erklären.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde beginnend bei hohen Temperaturen (also in der Glasschmelze) bis zu tiefen Temperaturen (festes Glas) gemessen. Im Gegensatz hierzu heizte Frischat die Proben während der Messung langsam auf. Dieser Unterschied im Temperaturverlauf kann zu abweichenden Kristallisationsvorgängen führen, was wiederum die etwas verschiedenen Werte der Aktivierungsenergien erklären könnte.

Auswaschversuche

Um Langzeitmessungen der Auswaschraten durchzuführen, wurde eine kontinuierlich arbeitende Apparatur konstruiert. Die Auswaschflüssigkeit (z.B. destilliertes Wasser bei 20°C) wird auf eine Glasprobe definierter Oberfläche getropft, die sich in einem Plexiglasbehälter befindet. Nach einer bestimmten Anzahl von Flüssigkeitstropfen (diese werden lichtelektrisch gezählt) erfolgt ein Probenwechsel. Es sind insgesamt 20 Probenbehälter vorhanden. Durch ein Überlaufsystem wird die angesammelte Auswaschflüssigkeit nach einer einstellbaren Zeitspanne in einen Sammelbehälter entleert. Abb. 7 zeigt die Gesamtanlage.

Die in 24 Stunden angesammelte Auswaschflüssigkeit wurde auf ihren Alkali- bzw. Siliciumgehalt untersucht. Bei aktiven Proben wurde die Aktivität der Flüssigkeit mit einem γ -Scintillationszähler bestimmt. Trägt man den

Logarithmus der Menge der ausgewaschenen Glasanteile gegen den Logarithmus der Zeit auf, so erhält man eine Gerade, d.h. der Auswaschvorgang kann durch die Gleichung

$$Q = Q_0 t^n$$

ausgedrückt werden. Hohe Werte von n weisen auf eine direkte Auflösung der Glasoberfläche hin (Abb. 8); Werte um 0,5 auf normale Diffusion und Werte unter 0,5 auf eine behinderte Diffusion, die durch eine im Laufe der Zeit entstandene Schicht aus Kieselsäure oder anderen unlöslichen Hydroxiden verursacht wird. Die bei einigen unserer spaltprodukt haltigen Borosilikatgläser im Laufe der Auslaugung beobachtete Änderung der Potenz von t zwischen den Werten grösser als 0,5 zu Werten kleiner als 0,5 bedeutet, dass man es mit mehreren, einander folgenden Auslaugemechanismen zu tun hat.

Die logarithmisch aufgetragenen Werte der Silicium-Auswaschraten zeigen anfangs Potenzwerte von t von 0,79. Dies bedeutet, dass zunächst eine starke Auflösung von Si erfolgt. Dieses Ergebnis entspricht dem von Gastew [12], der bei seinen Versuchen an $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ -Systemen gezeigt hat, dass zunächst die Kieselsäure vom Wasser angegriffen wird.

Aufbau einer Laboratoriumsglasschmelzanlage für hochaktive Versuche

Die früher [2c] beschriebene, nach einem Pot-Verfahren arbeitende Glasschmelzanlage mit einem Durchsatz von 2 l Spaltproduktlösung pro Charge wurde inzwischen in eine Heisse Zelle umgesetzt. Das Fließschema der Anlage ist in Abb. 9 dargestellt.

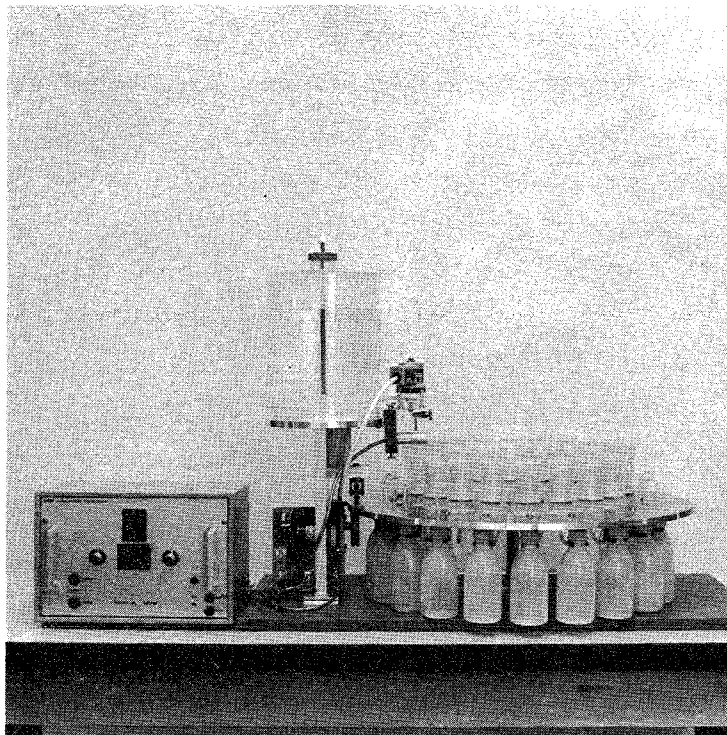


Abb. 7 Automatische Anlage für Auswaschversuche an Glasproben. Oberhalb des Drehtellers befinden sich die Probebehälter, unterhalb die Aufnahmebehälter. Links ist das Vorratsgefäß für die Auswaschflüssigkeit, die Tropfeinrichtung und die elektrische Steuerung.

Die wesentlichsten Teile der Anlage sind ein Vorratsbehälter für Spaltproduktlösung, Dosierpumpe, Denitrationsanlage, ein Schmelz- und zwei Temperöfen sowie verschiedene Vorrichtungen zur Probeentnahme sowie Überwachungs-, Mess- und Regelgeräte. Die Heisse Zelle ist auf $8 \cdot 10^5$ Ci 1 MeV- γ -Strahlung ausgesetzt. Diese Aktivität übertrifft um ein Vielfaches diejenige, die man in der Labor-Glasschmelzanlage (max. ca. $8 \cdot 10^4$ Ci) verarbeiten wird. Abb. 10 zeigt den Aufbau der Anlage in der Zelle.

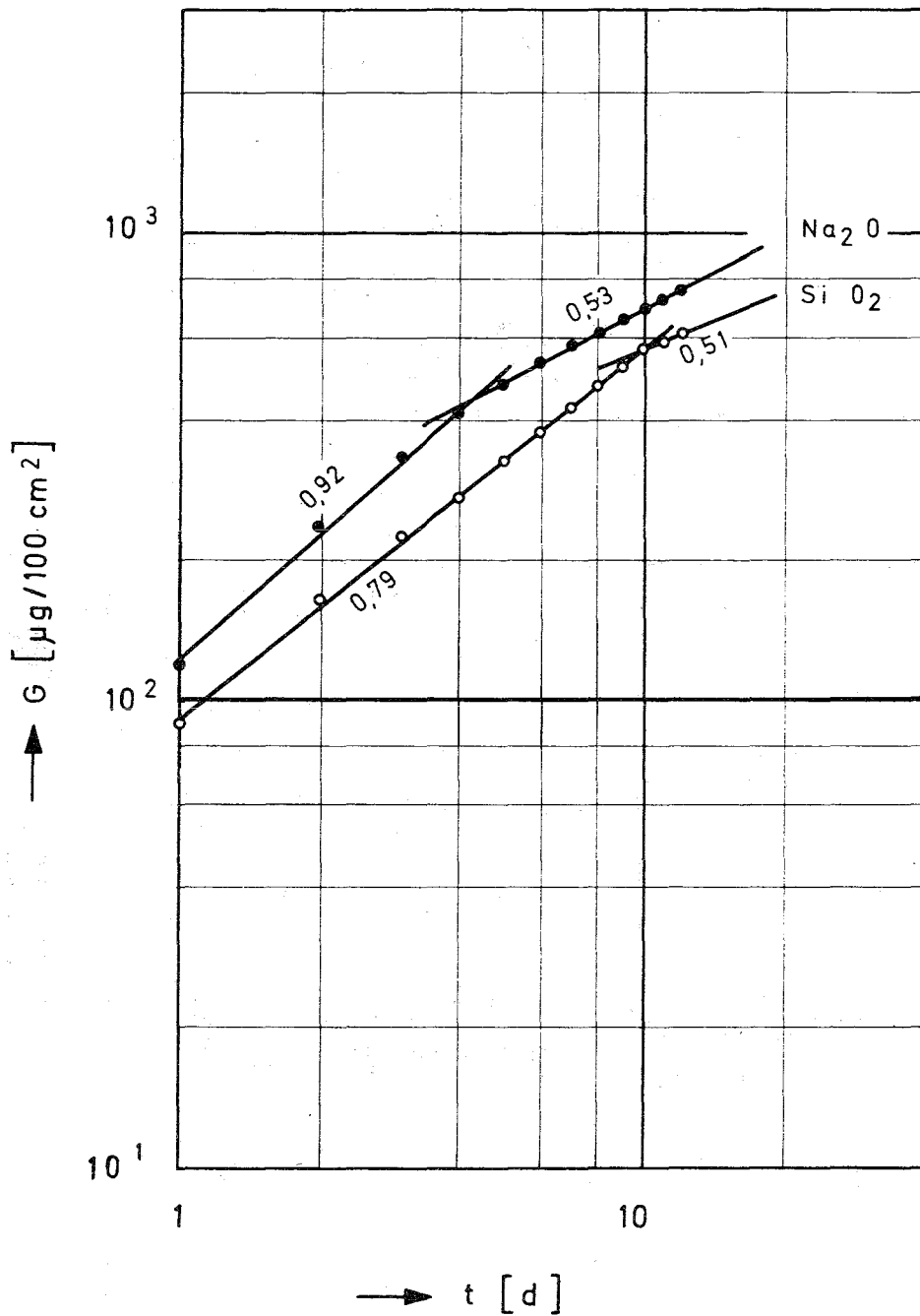
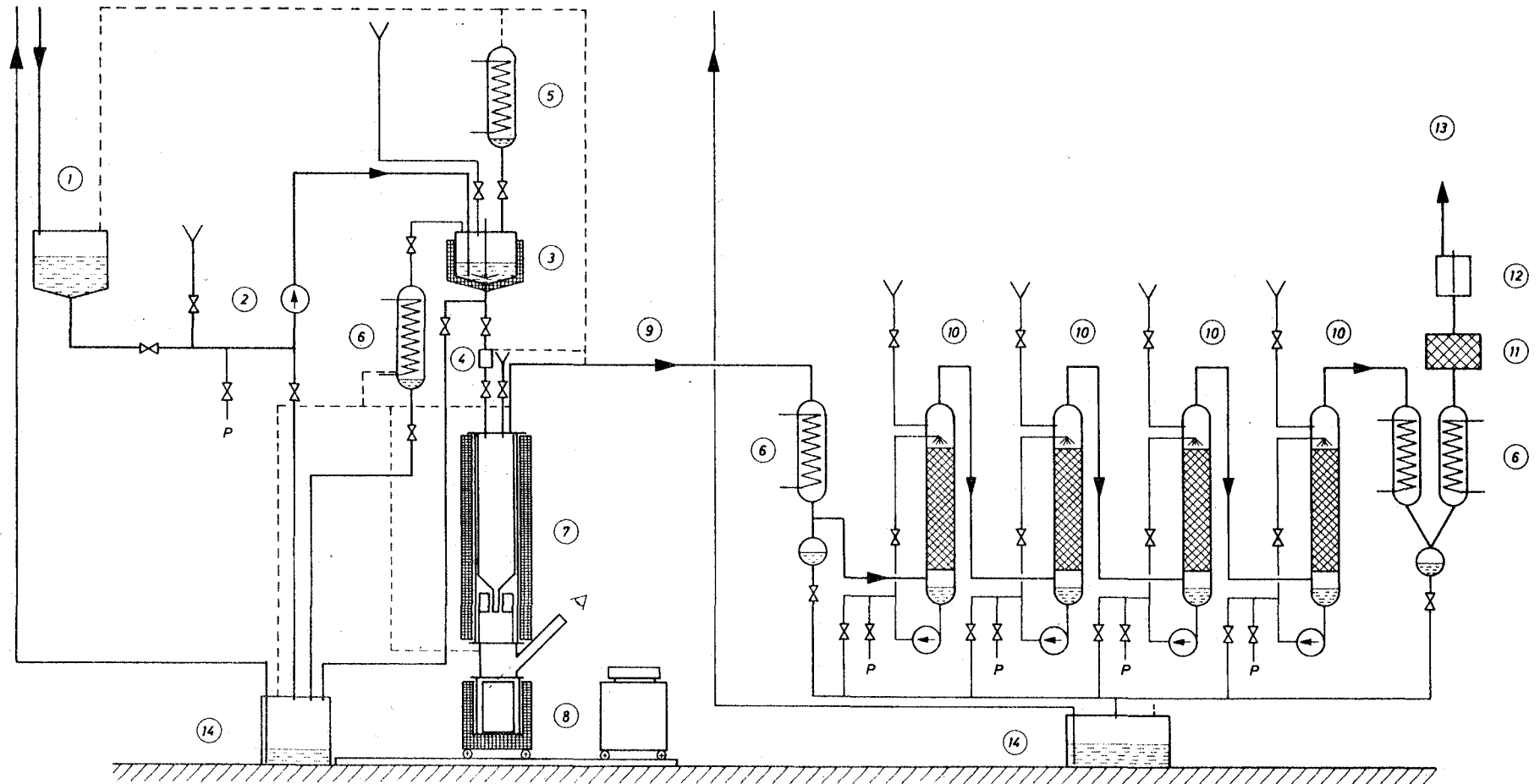


Abb. 8 Na - und Si- Auswaschraten des Glases 182 / 4 in durchfließendem destillierten Wasser bei Zimmertemperatur

Abb. 9 Labor-Glasschmelzanlage zur Verfestigung hochaktiver flüssiger Abfälle



- 1 Vorratsbehälter
- 2 Dosierpumpe
- 3 Denitriergefäß
- 4 Dosierung
- 5 Rücklaufkühler

- 6 Kondensator
- 7 Schmelzofen
- 8 Temperofen mit Kokille
- 9 Abgasleitung, geheizt
- 10 Waschkolonne

- 11 Absolutfilter
- 12 Ionisationskammer
- 13 Abluft
- 14 Sumpfbehälter
- P Probenentnahme

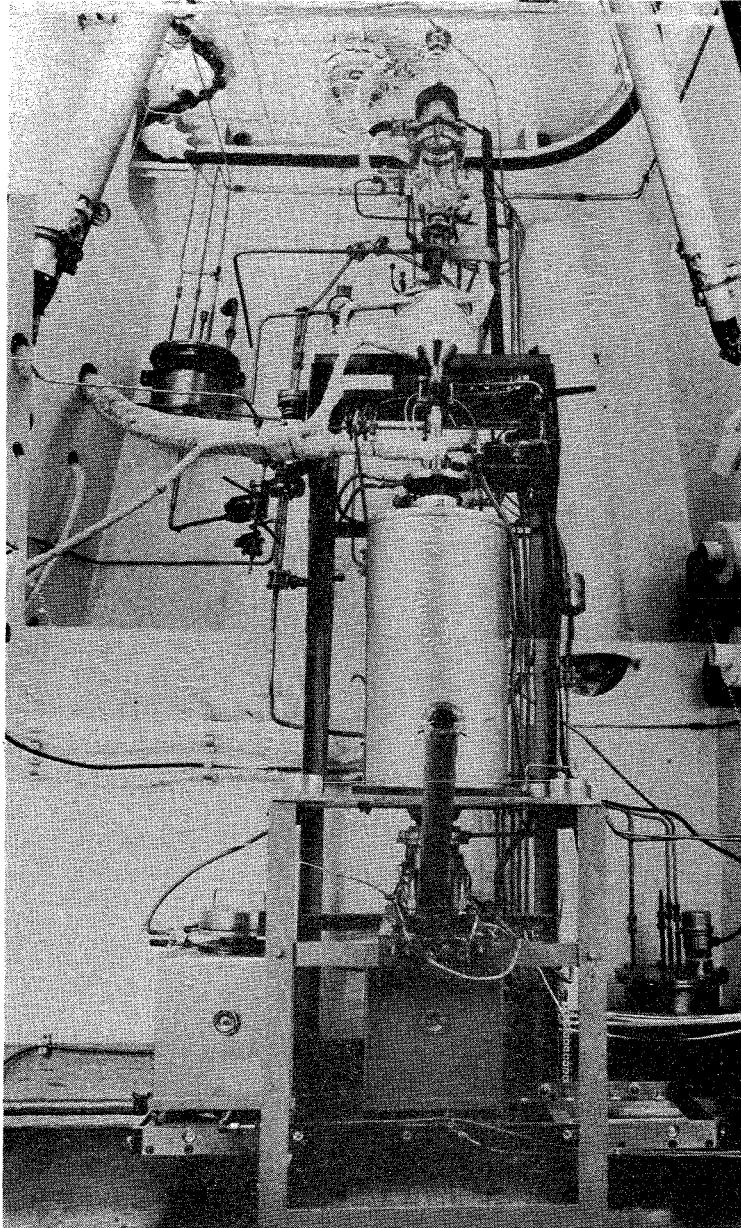


Abb. 10 Die Labor-Glasschmelzanlage in der Heissen Zelle (Denitrierungsstufe, Glasschmelz- und Temperöfen).

Die Abgasreinigungsanlage, bestehend aus zwei Kondensatoren, vier Waschkolonnen, einem Absolutfilter und einem Sammelbehälter für mittelaktive Flüssigkeiten, ist in einer zweiten Heissen Zelle mit schwächerer Abschirmung untergebracht.

Da die Förderung der Glasbildner mit Dosierpumpen Schwierigkeiten bereitete, werden diese nunmehr als Feststoffe durch einen Einfülltrichter direkt in den Glasschmelzofen eingeführt.

Der Schmelztiegel wurde mit einem Innenmantel aus einer Legierung von 95% Pt und 5% Au versehen, sodass man auch Phosphatglasschmelzen durchführen kann. Bei der ursprünglich verwendeten Wanddicke des Pt-Au-Blechs von 0,5 mm traten Wärmedehnungsrisse auf. Da Tiegel aus dickerem Blech sehr hohe Kosten bedeuten, wird erwogen, künftig Tiegel aus Inconel 600 zu verwenden und diese nach ca. 100 Betriebsstunden auszuwechseln.

Vorversuche für eine Pilot-Glasschmelzanlage

Nach den bereits beschriebenen [2c] Vorversuchen mit dem Sprühtrockner wurde zur Erprobung des Mittelfrequenz-Glasschmelzofens zunächst ein Prototyp-Glasschmelztiegel gebaut. Er besteht aus Edelstahl und besitzt eine grosse Öffnung am oberen Teil, durch die das Gemisch aus kalzierten Spaltprodukten und Glasbildnern in das Innere des Tiegels gelangt (Abb. 11,12). Die Abgase werden durch eine kleinere Öffnung abgeleitet. Am Boden des Tiegels befinden sich zwei Ausflusstutzen - einer zum kontinuierlichen Auslauf des geschmolzenen Glases in einen Sammelbehälter (Überlaufstutzen), der andere zur vollständigen

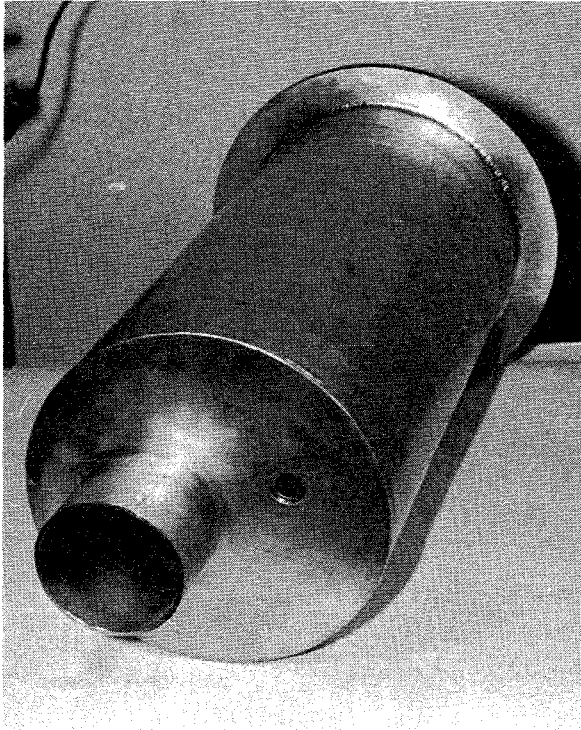


Abb. 11

Glasschmelztiegel für
den Mittelfrequenz-
Induktionsofen -
Oberseite mit Öffnung
für Materialzufuhr
und Abgas.

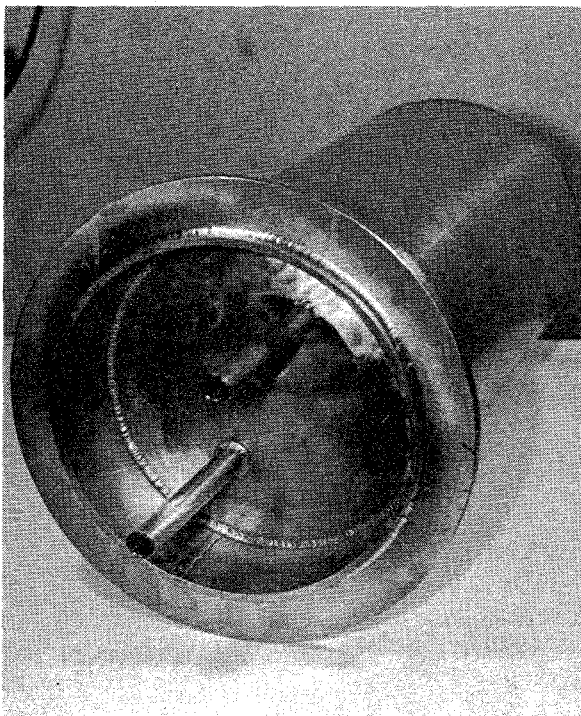


Abb. 12

Unterseite mit Aus-
flußstutzen.

Entleerung des Tiegels. Solange die Ausflußstutzen gekühlt sind, bildet sich darin ein fester Glaspfropfen, der das Ausfließen des Glases verhindert. Erhitzt man die Ausflußstutzen mit Hilfe von Induktionsspulen, so fließt das geschmolzene Glas aus.

Ein provisorischer Aufbau des Schmelztiegels wurde auf dem Prüfstand des Herstellerwerkes errichtet und eine Probeschmelze des Glases vorgenommen. Die Induktionsspulen wurden mit einem Mittelfrequenz-Generator einer Leistung von 150 kW gespeist. Die dabei im Schmelztiegel erreichte Temperatur von 1150°C genügte, um das Glas zu schmelzen.

2.5 Verhalten von Glas in Salz bei erhöhter Temperatur

J. Saidl

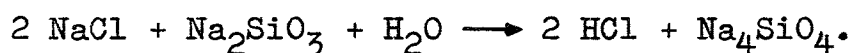
Die geplante Endlagerung von hochaktiven, wärmeentwickelnden Abfällen in Salzstücken nach Einschmelzen in Glas macht Untersuchungen über die Reaktionen von Glas und seinen Bestandteilen mit Salz bei erhöhter Temperatur erforderlich. Im Laufe des Jahres 1969 wurden daher Untersuchungen begonnen, die einerseits die Reaktion zwischen SiO_2 und NaCl , andererseits die Diffusion von Ionen durch die Grenzfläche Glas/Salz zum Gegenstand haben.

Reaktionen zwischen Glas und Salz

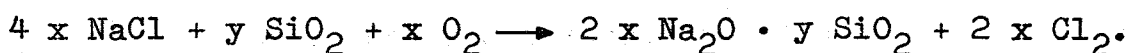
In absolut trockenem Zustand reagieren SiO_2 und NaCl nicht miteinander, wie ein ausführliches Literaturstudium ergab. Selbst beim Erhitzen bis zur Schmelze bilden sich zwei Schichten und das Salz verdampft, bevor es zu irgendeiner Reaktion kommt. Dagegen können bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser Reaktionen nicht ausgeschlossen werden. Die Beständigkeit von NaCl , das selbst am Siedepunkt (1413°C) keine Tendenz zur Zersetzung hat, erniedrigt sich bei Anwesenheit von Spuren von Wasser beträchtlich. Bei Rotglut verliert es etwa 4% seines Chlorgehaltes unter Bildung eines sauren Kondensates und eines alkalischen Rückstandes; mit zunehmender Temperatur steigt der Zersetzungsgrad weiter an. Dementsprechend muss man folgende Reaktion mit Glas in Betracht ziehen:



In der Schmelze kann sich bei Gegenwart von Wasserdampf die Reaktion noch wie folgt weiter fortsetzen:



Daneben muss in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre folgende Reaktion in Erwägung gezogen werden:



Es ist zunächst vorgesehen, in Vorversuchen in einem Autoklaven zu prüfen, ob Reaktionen dieser Art in nennenswertem Umfang stattfinden.

Diffusion durch die Grenzfläche Glas/Salz

Unter der Voraussetzung, dass SiO_2 und NaCl nicht miteinander reagieren, kann ein Transport von Ionen über die Phasengrenze SiO_2 (bzw. Glas)/ NaCl nur durch Diffusion stattfinden. Da die bekannten Methoden, Diffusionsprozesse in der festen Phase zu verfolgen, kompliziert sind und häufig spezielle Einrichtungen erfordern, erwies es sich als zweckmässig, ein eigenes einfaches Verfahren zu entwickeln. Es besteht darin, Glaskügelchen, die ein aktives Isotop enthalten, mittels einer hydraulischen Presse, wie sie zur Herstellung von Präparaten für die IR-Spektroskopie dient, in Salztabletten einzubetten. Diese werden dann für hinreichend lange Zeit auf die gewünschte Temperatur gebracht; anschliessend wird der in das Salz diffundierte Anteil des Isotopes bestimmt.

Für die Vorversuche wurden ein handelsübliches Glas und das für die Verfestigung von Spaltprodukten entwickelte Borosilikatglas verwendet. Als radioaktives Isotop wurde ^{137}Cs gewählt, das ein typisches Spaltprodukt ist und als Alkaliion besonders hohe Diffusionskoeffizienten erwarten lässt. Die Glaskügelchen der benötigten spezifischen Aktivität von etwa 1 Ci/g werden hergestellt, indem Glasfäden mehrmals in die isotonenhaltige Lösung eingetaucht und in einem Bunsenbrenner zusammenschmolzen werden.

Für den Übergang Glas/Salz bei 550°C wurden Diffusionskoeffizienten von ^{137}Cs in der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-9} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] gefunden. Im kommenden Jahr sollen die Untersuchungen auf fünf Glassorten und auf den Temperaturbereich zwischen 350 und 750°C ausgedehnt werden.

2.6 Fixierung hochaktiver Spaltprodukte durch Thermitreaktion

G. Rudolph

Thermitversuche

Die im Vorjahr begonnenen Versuche, Spaltprodukte mittels einer chemothermischen Reaktion in einer keramischen Matrix zu fixieren [2d], wurden im Jahre 1969 fortgesetzt. Die bisherigen Vorversuche hatten vor allem das Ziel, eine geeignete Zusammensetzung der Thermitmischung zu finden. Dabei wurde einem Verfahren der Vorzug gegeben, bei dem die Umsetzung von Aluminium mit Nitraten die wärmeliefernde Reaktion darstellt. Diese Wahl wurde vor allem deshalb getroffen, weil die Spaltprodukte in salpetersaurer Lösung anfallen und in einem vorhandenen Sprühtrockner leicht in die Form wasserfreier Nitrate gebracht werden können.

Zur Simulierung der voraussichtlich anfallenden hochaktiven Abfälle wurde in den Vorversuchen ein Oxid-Nitrat-Gemisch folgender Zusammensetzung verwendet:
52 g KNO_3 (vertritt Rb, Cs), 118 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (vertritt Sr, Ba), 335 g CeO_2 (vertritt Y, Seltene Erden), 121 g ZrO_2 , 100 g MoO_3 , 33 g Mn_3O_4 (vertritt Tc), 850 g NaNO_3 .

Das Thermitgemisch enthält ferner eine den Nitraten etwa äquivalente Menge Aluminiumgrüss sowie Aluminiumoxid und Siliciumdioxid (Sand). Die letzteren sind zur Dämpfung der Reaktion erforderlich. Ihre Mengen werden der gewünschten Zusammensetzung des Endproduktes entsprechend gewählt. Ein typischer Ansatz besteht aus

270 g Nitratmischung, 90 g Al, 52 g Al_2O_3 und 111 g SiO_2 . Das daraus entstehende Reaktionsprodukt enthält 33 % Spaltproduktoxide, 22 % SiO_2 und 45 % Al_2O_3 .

Die erstarrte Schmelze bildet eine kompakte, etwas brüchige, fast blasenfreie Masse. Der Erstarrungspunkt liegt bei etwa 1600°C . Röntgenographisch lassen sich kristalline Phasen nachweisen, deren Anteil mit der Abkühlzeit zunimmt; sehr schnell abgekühlte Proben sind glasig. In Proben der erwähnten Zusammensetzung wurden hauptsächlich die Linien des hexagonalen $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefunden, daneben die von einigen Silikaten.

Auswaschversuche

Die Gesamtauswaschraten der Schmelzen wurde wie folgt bestimmt. Die zu Griess zerkleinerten Proben wurden jeweils 24 Stunden in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Wasser ausgewaschen und der Gewichtsverlust bestimmt. Diese Prozedur wurde zehnmal mit jeweils frischem Wasser wiederholt. Der Gewichtsverlust pro Tag, geteilt durch die Oberfläche der Probe (siehe unten), ergibt die Auswaschraten in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Es wurden drei Produkte aus verschiedenen Thermitansätzen der oben erwähnten Zusammensetzung untersucht. Bei allen hatten sich nach vier Tagen stationäre Auswaschraten eingestellt, die $3,9\cdot 10^{-5}$, $7,4\cdot 10^{-5}$ bzw. $1,5\cdot 10^{-4}$ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$] betragen. Borosilikatglas hat unter den gleichen Bedingungen eine Auswaschraten von $4\cdot 10^{-4}$ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$] [2c].

Schwierigkeiten bereitete zunächst die Bestimmung der Oberfläche von zerkleinerten Glas- und Keramikproben.

Da deren Kenntnis bei Auswaschversuchen unerlässlich ist, wurde eine von P.C. Carman [13] angegebene Bestimmungsmethode daraufhin überprüft, ob sie für geringe spezifische Oberflächen anwendbar ist. Sie beruht auf der Messung des Druckabfalls beim Strömen einer Flüssigkeit durch ein Bett aus der zu messenden Substanz. Das Messgefäß (Abb. 13) wird mit Substanz gefüllt und bei konstantem Niveau Flüssigkeit durchströmen gelassen. Dabei stellt sich in dem seitlichen Röhrchen das Druckgefälle h ein. Die spezifische Oberfläche S errechnet sich nach der Formel

$$S = \frac{12,4 \cdot D}{d \cdot (1 - \varepsilon)} \sqrt{\frac{h \cdot \rho \cdot \varepsilon^3}{Q \cdot H \cdot \eta}} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$$

Dabei bedeuten:

ε = Porosität ($\varepsilon = 1 - \frac{4 G}{d \cdot H \cdot D^2 \cdot \pi}$), D : Durchmesser,
 H : Höhe des Bettes, Q : Durchflussgeschwindigkeit
[$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], h : Druckgefälle [cm], η : Viskosität
[Poise], ρ : Dichte der Flüssigkeit, d : Dichte der
Substanz, G : Substanzmenge [g].

Tabelle 9 zeigt einige Ergebnisse von Oberflächenbestimmungen mit verschiedenen Substanzen und Messflüssigkeiten. Aus den Werten lässt sich abschätzen, dass die Genauigkeit der Bestimmung etwa $\pm 10\%$ beträgt. Damit ist dieses Verfahren beträchtlich einfacher und genauer als die Abschätzung der Oberfläche aus Grösse und Form der Teilchen.

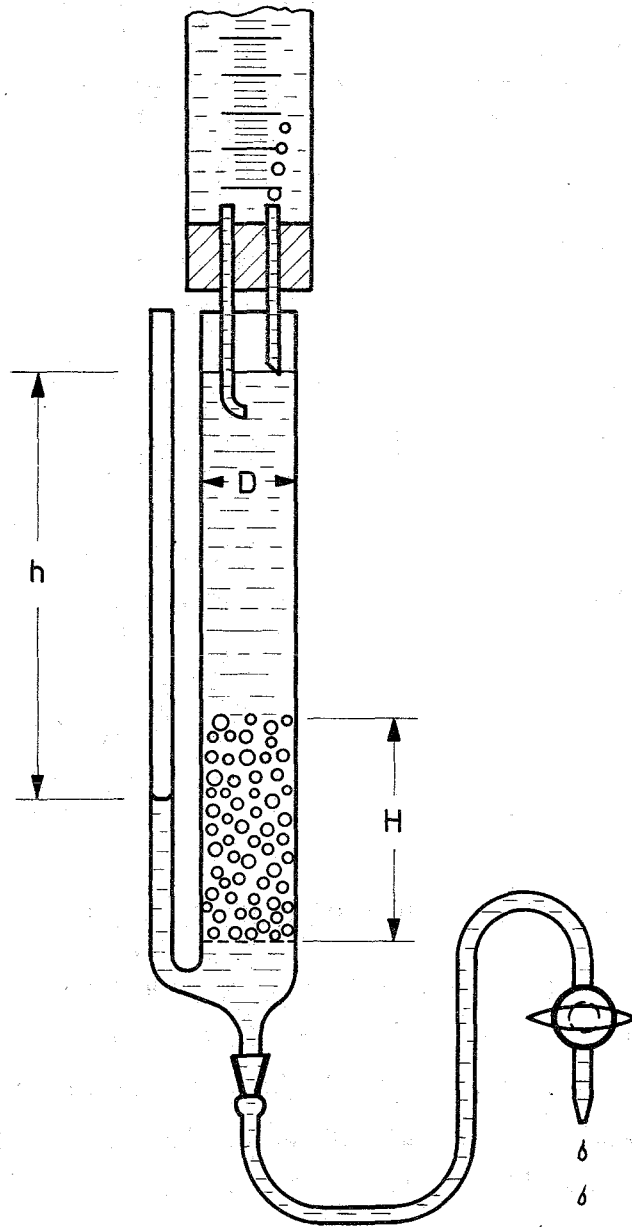


Abb. 13 Meßgefäß zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen

Tabelle 9 Ergebnisse von Oberflächenbestimmungen
nach Carman

Substanz (Teilchengrösse)	Messflüssigkeit	Oberfläche [cm ² · g ⁻¹]
Glaskugeln (0,2 mm)	Wasser	109
	Wasser	100
Thermitschmelze Versuch 64 (2 bis 3 mm)	Wasser	26,1
	Glycerin	21,8
Thermitschmelze Versuch 66 (2 bis 3 mm)	Wasser	28,8
	Glycerin	22,7
Thermitschmelze Versuch 67 (2 bis 3 mm)	Wasser	27,5
	Glycerin	21,7
Glasschmelze (4 bis 5 mm)	Glycerin	12,2
	Siliconöl M 1000	11,2

Konstruktion einer Laboratoriumsanlage

Zur weiteren Untersuchung des Verfahrens wurde eine Laboratoriums-Versuchsanlage konstruiert, die derzeit gebaut wird und im Jahre 1970 betriebsbereit sein soll. Abb. 14 zeigt einen Querschnitt durch die Apparatur. Als Reaktionsgefäss dient ein Tiegel aus Hessischem Ton. Über diesem befindet sich ein mit Wasser kühlabares Zuführungsrohr, durch das die zu zündende Mischung mittels einer Schnecke eindosiert wird. Die Abgase der Reaktion passieren eine keramische Filterkerze, bevor sie durch einen Stutzen abgesaugt werden. Tiegel und Filter stehen auf einer absenkbaren Bodenplatte und lassen sich dadurch leicht auswechseln.

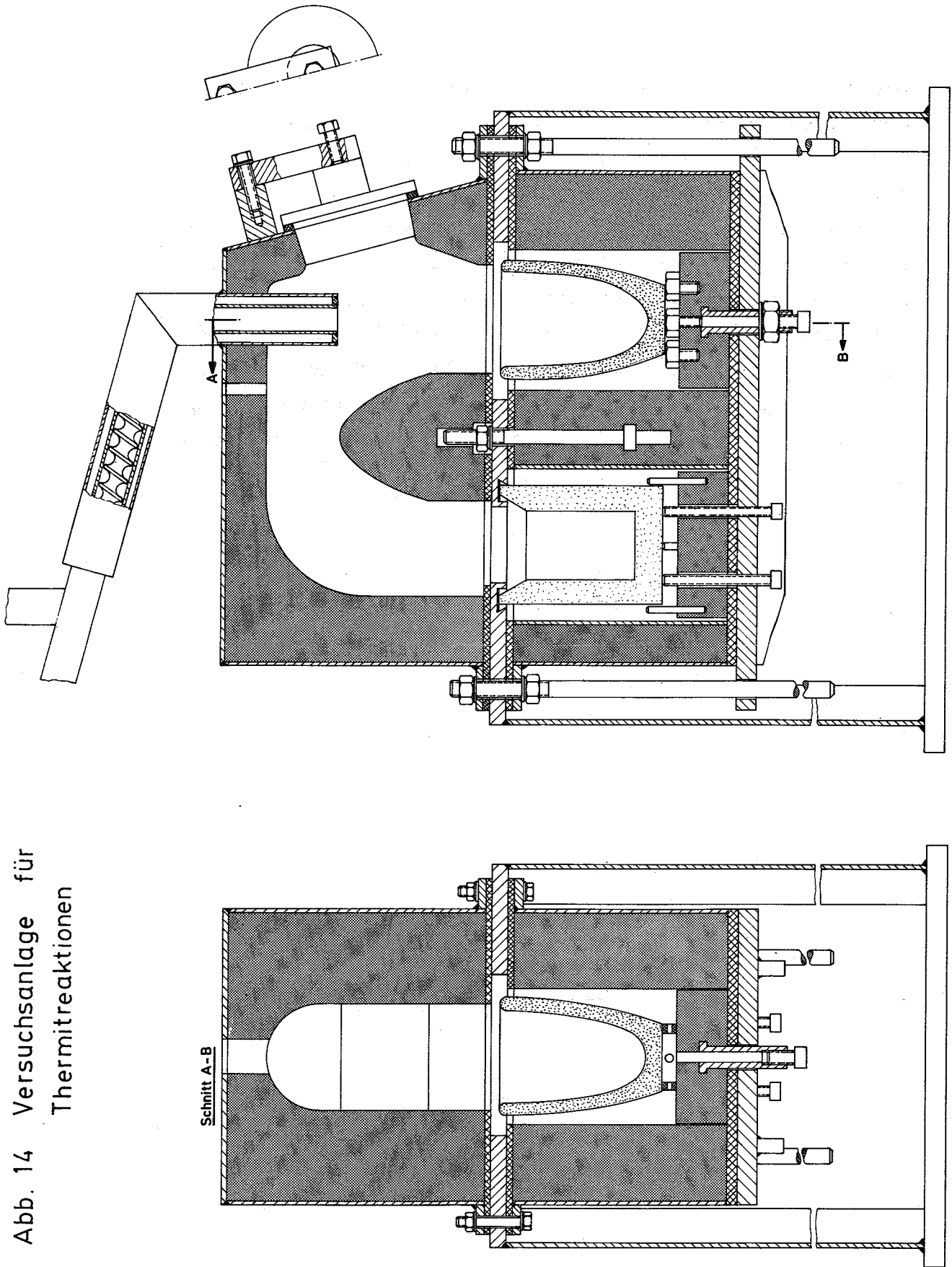


Abb. 14 Versuchsanlage für
Thermitreaktionen

Die Zündung des Gemisches erfolgt durch ein Schweissgerät, das durch die grosse seitliche Öffnung eingeführt wird. Dann wird, dem Ablauf der Reaktion entsprechend, durch die Dosierschnecke von oben weitere Zündermischung zugeführt, bis der Tiegel mit Schmelze gefüllt ist. Die stark rauchhaltigen Abgase werden mittels einer Pumpe abgesaugt, wobei sie das Filter passieren müssen. Eine Luftzutrittsöffnung befindet sich oben neben der Dosierschnecke. Nach Ablauf der Reaktion kann die Abkühlung des Tiegels beschleunigt werden, indem durch einen weiteren Stutzen von unten Luft eingeblasen wird.

2.7 Dekontaminationsversuche an Metallflächen in der Dampf-Flüssig-Phase

S. Kunze

Die Dekontamination von Geräten muss in der Mehrzahl der Fälle mit relativ konzentrierten Lösungen ausgeführt werden und führt deshalb zu erheblichen Mengen radioaktiver Rückstände. Aus diesem Grunde werden Dekontaminationsverfahren angestrebt, die diesen Nachteil vermeiden und möglichst noch zur Reduktion des Arbeitsaufwandes beitragen. Als Möglichkeit bietet sich die Beizung mit dampf- bzw. gasförmigen Reagenzien an. Dabei sollen die an der Oberfläche haftenden radioaktiven Verbindungen, die insbesondere als Oxide vorliegen, in wasserlösliche Salze übergeführt und nach der Behandlung mit geringen Mengen Wasser abgespült werden. Da die Teile bei diesem Verfahren nur mit vollkommen sauberen Medien in Berührung kommen, ist einerseits eine höhere Reinigungswirkung zu erwarten als bei den bisher gebräuchlichen Tauchverfahren. Gleichzeitig wird ein vorzeitiges Unbrauchbarwerden der Reagenzien durch Rückkontamination vermieden.

Ende 1969 wurden erste Laborversuche über die Dekontamination in der Dampfphase begonnen. Als Werkstoff für die Reihenuntersuchungen diente der in der Kerntechnik häufig verwendete austenitische Edelstahl.

Vorbehandlung und Kontamination der Plättchen

Um möglichst reproduzierbare Kontaminationen auf den Oberflächen zu erhalten, wurden die Probestättchen

(Edelstahlplättchen der Grösse 25 x 25 x 1,5 mm) zunächst in parallelen Versuchsreihen durch Beizen beziehungsweise Polieren vorbehandelt.

Das Beizen der Plättchen erfolgte durch Tauchen in eine Mischung von Salpetersäure, Flußsäure und Schwefelsäure (20 Minuten bei 80°C) und anschliessendes Spülen mit destilliertem Wasser und Isopropanol.

Zum Polieren wurden die Plättchen in einem Vibrationspoliergerät nacheinander je acht Stunden mit wasserfesten Carborundum-Schleifpapieren Korn 320, 400, 600 und abschliessend mit einer wässrigen Tonerdesuspension behandelt.

Für die Kontamination der Plättchen wurde ein trägerhaltiges Gemisch der Isotope ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{144}Ce und ^{60}Co verwendet. Nach der beschriebenen Vorbehandlung wurden die Probestplättchen mit Aceton entfettet und nach einem der beiden folgenden Verfahren kontaminiert.

A. Eintrocknenverfahren

Auf die Mitte der gebeizten oder polierten Plättchen wurden 50 µl der Nuklidlösung pipettiert. Der Flüssigkeitstropfen wurde mit einem Oberflächentrockner, der 25 cm über der Probe angebracht war, eingedunstet. Anschliessend wurde die Probe entweder 2 Stunden bei 200°C oder eine Stunde bei 450°C gehalten.

B. Einwirkverfahren

Die Plättchen wurden 1 Woche in der trägerhaltigen Isotopenlösung am Rückfluss gekocht, anschliessend in destilliertem Wasser gespült, mit Warmluft getrocknet und entweder 2 Stunden bei 200°C oder eine Stunde bei 450°C gehalten.

Durch die beschriebenen Kontaminationsverfahren war die Aktivität so fest fixiert, dass sie mit beizininhibitorhaltigem, destilliertem Wasser nicht mehr zu entfernen war.

Die Zählrate betrug bei den nach Methode A kontaminierten Proben etwa 300 000 Imp/min, bei den nach B kontaminierten etwa 5 000 Imp/min.

Dekontaminationsversuche

Die Dekontamination in der Dampfphase erfolgt ähnlich wie beim Eintauchen in Flüssigkeiten durch die Wirkung von Beizsäuren und oberflächenaktiven Inhibitoren. Letztere haben die Aufgabe, die Korrosion zu lenken. Sie müssen einer hohen Temperatur und dem Angriff starker Säuren widerstehen können. Weiterhin müssen die Beizinhibitoren wasserdampflich und möglichst gleichbleibend oberflächenaktiv sein, um Tröpfchenbildung auf den Metalloberflächen zu vermeiden, da es andernfalls zu unterschiedlich starkem Oberflächenangriff und zu ungleichmässiger Entfernung der Radionuklide kommen könnte.

Als Beizsäure diente 1- bis 4-molare Salpetersäure mit einem Zusatz von 0,02 Gew.-% eines fluorierten, kationischen Beizinhibitors. Die Kontaktzeit betrug 2 bzw. 4 Stunden.

Die Dekontamination erfolgte nach folgenden Methoden:

In der reinen Dampfphase (Abb.15a) kommen die kontaminierten Plättchen nur mit dem aufsteigenden inhibitorhaltigen Säuredampf in Berührung. Dekontaminationsflüssigkeit und Kondensat sind vom Probegut getrennt.

Bei der Reinigung im Kondensat (Prinzip Soxhlet) kondensieren die inhibitorhaltigen Säuredämpfe in einem aufsteigenden Kühler und tropfen als Kondensat in den Dekontaminationsraum zurück (Abb.15b). Ist die Flüssigkeit im seitlich angebrachten kommunizierenden Rohr des Kondensatraumes bis zur oberen Biegung gestiegen, wird sie heberartig abgezogen und fließt in den Destillierkolben zurück.

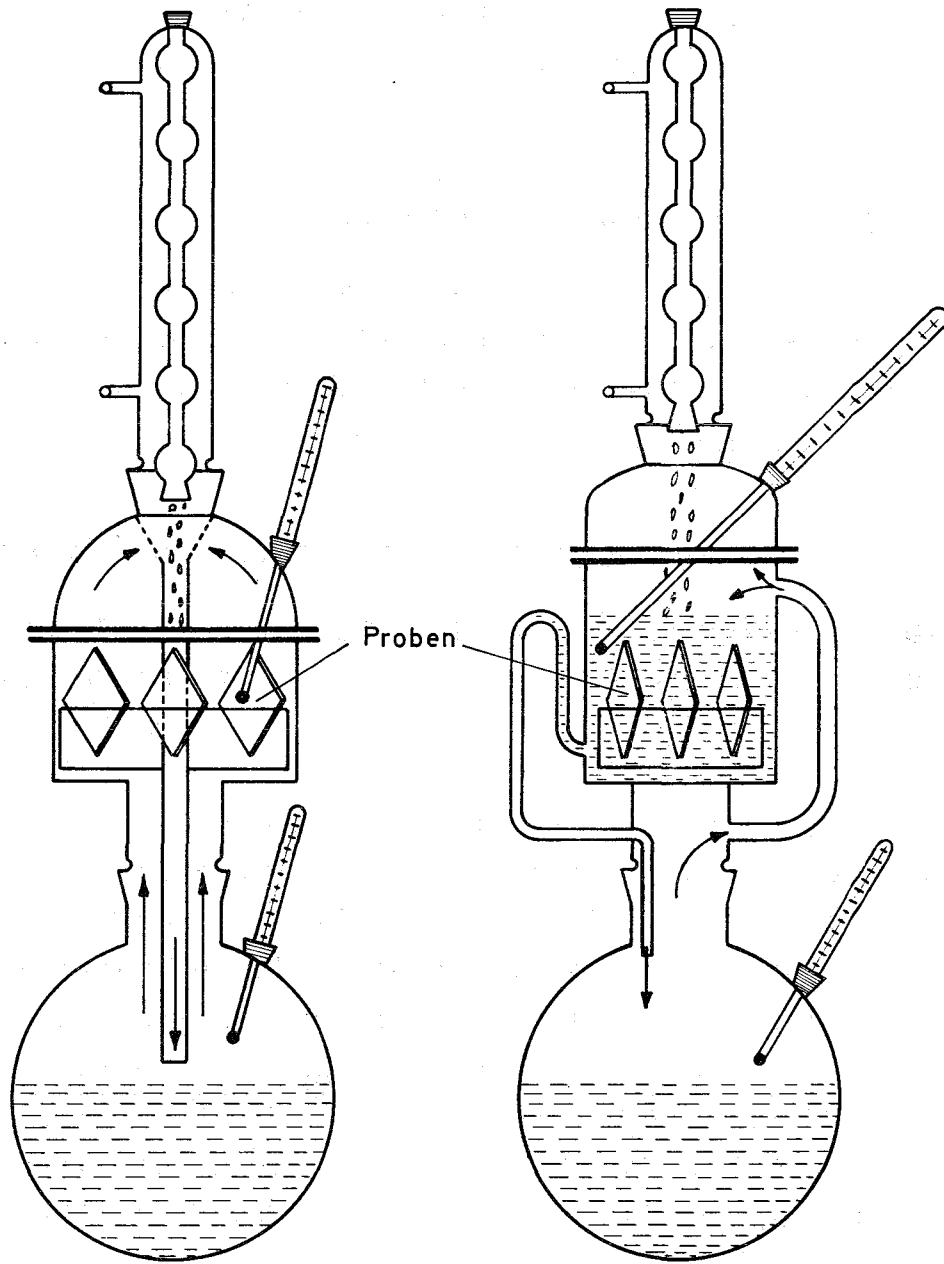
Zum Vergleich der Dekontamination in der Dampfphase mit den bisher üblichen Tauchverfahren wurden in Parallelversuchen Proben in der unbewegten Flüssigkeit bei 60°C bzw. in siedender Lösung am Rückfluss dekontaminiert; hierbei entsprach die Säurekonzentration in der Flüssigphase der Säurekonzentration in der Dampfphase.

Die Konzentration an Salpetersäure im System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist unterhalb des azeotropen Punkts (69,5 Gew.-% HNO_3) in der Dampfphase geringer als in der Flüssigkeit. Um im Dampf eine 1-, 2-, 3- bzw. 4-molare HNO_3 -Konzentration zu erhalten, wurde daher in der Flüssigkeit, entsprechend

Abb.15 Dekontamination in der Dampfphase

a, im aufsteigenden Dampf

b, im Dampf / Kondensat (Soxhlet)



der Angaben aus der Literatur, eine Konzentration von 7,2, 9,0, 10,25, bzw. 11,15 Mol/l vorgelegt.

Nach der Entfernung aus dem Dekontaminationsmittel wurden alle Plättchen in destilliertem Wasser abgespült, mit Warmluft getrocknet und ihre Restaktivität gemessen.

Ergebnisse der Dekontaminationsversuche

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengefasst, wo sie als Restaktivitäten in Prozent angegeben sind. Die Dekontaminationsfaktoren können daraus nach $DF = \frac{100}{\text{Restaktivität}}$ errechnet werden.

Folgende Beobachtungen lassen sich der Tabelle entnehmen:

- a) Die Dekontaminationsverfahren über die Dampfphase sind in allen Fällen gleichwertig oder besser als die in der Flüssigkeit.
- b) Die Restaktivität bei der Dekontamination im aufsteigenden Dampf liegt regelmässig um etwa eine Grössenordnung niedriger als beim Eintauchen in die Dekontaminationsflüssigkeit bei 60°C. Dekontamination mit Kondensat gibt in der Regel gleichfalls gute, in einigen Fällen allerdings auch weniger befriedigende Resultate. Ähnliches gilt für die siedende Dekontaminationslösung; nur in der unbewegten Lösung bei 60°C sind die Ergebnisse in allen Fällen schlecht.
- c) Die Dekontaminierbarkeit ist im aufsteigenden Dampf in 4-molarem Salpetersäuredampf am günstigsten; bei

den anderen Verfahren erreicht der Dekontaminationsgrad sein Maximum in 2-molarer Salpetersäure. In vielen Fällen ist bei 3-molarer Lösung ein relatives Minimum der Dekontaminationswirkung zu beobachten.

- d) Im aufsteigenden Dampf, überwiegend im Kondensat und in siedender Lösung werden gebeizte Plättchen besser dekontaminiert als polierte, in der Flüssigkeit bei 60°C polierte besser als gebeizte.
- e) Die bei 200°C fixierten Kontaminationen sind unter gleichen Dekontaminationsbedingungen leichter zu entfernen als die bei 450°C eingebrannten.
- f) Nach dem Einwirkverfahren aufgebrauchte Kontaminationen haften in der Regel fester als eingetrocknete.

Wegen der geringen Ausgangsaktivitäten lassen sich beim Einwirkverfahren Restaktivitäten von weniger als 0,1 % nicht mehr bestimmen; beim Eintrockenverfahren liegt die Grenze bei etwa 0,0017 %. Die Reproduzierbarkeit der Dekontaminationsergebnisse war mit besser als ± 40 % relativ gut.

Erste Langzeitversuche mit inaktiven polierten Proben in denselben Salpetersäurelösungen wie bei den Dekontaminationsversuchen ergaben weder Gewichtsveränderungen noch unter dem Mikroskop sichtbare Korrosionserscheinungen.

Zusammenfassend lässt sich aus den Versuchsergebnissen sagen, dass austenitische Edelstähle am besten dekontaminierbar sind. Gute Erfolge erzielt man auch in

kondensiertem Säuredampf. Die hierbei erzielbaren Dekontaminationseffekte liegen zwar nicht wesentlich über den Werten, die beim Eintauchen in siedende Lösungen gefunden werden, doch haftet dem letzteren Verfahren der Nachteil an, dass schon nach kurzer Zeit die siedende Beizlösung wegen der angereicherten Aktivität zu unbefriedigenden Dekontaminationsergebnissen führen kann.

Tabelle 10 Restaktivitäten in Prozenten nach der Dekontamination von austenitischem Edelstahl mit Salpetersäure unter Zusatz von fluoriertem Beizinhibitor

	Dekontaminationsverfahren			
	im aufsteigenden Dampf	Kondensat	siedende Lösung	Lösung 60°C
<u>Eintrocknenverfahren: 2 Stunden bei 200°C</u>				
polierte Plättchen				
1 m HNO ₃ : 2 h	1	0,08	0,002	0,6
4 h	0,2	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	0,3
2 m HNO ₃ : 2 h	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	0,004	0,3
4 h	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	0,2
gebeizte Plättchen				
1 m HNO ₃ : 2 h	1	≤ 0,0017 ⁺	0,02	1,4
4 h	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	0,5
2 m HNO ₃ : 2 h	0,004	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	0,7
4 h	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	≤ 0,0017 ⁺	0,3
<u>Eintrocknenverfahren: 1 Stunde bei 450°C</u>				
polierte Plättchen				
1 m HNO ₃ : 2 h	5	0,1	0,01	0,9
4 h	0,5	0,007	0,009	0,5
2 m HNO ₃ : 2 h	0,01	0,004	0,01	0,1
4 h	0,009	0,002	0,007	0,009

Tabelle 10 (Fortsetzung)

	im aufsteigen- den Dampf	Kondensat	siedende Lösung	Lösung 60°C
3 m HNO ₃ : 2 h	0,03	0,05	0,05	0,5
4 h	0,007	0,03	0,04	0,07
4 m HNO ₃ : 2 h	0,01	0,03	0,05	0,1
4 h	0,005	0,03	0,05	0,05
gebeizte Plättchen				
1 m HNO ₃ : 2 h	1,4	0,4	0,04	2,5
4 h	0,05	0,02	0,02	0,4
2 m HNO ₃ : 2 h	0,003	0,006	0,005	0,2
4 h	0,003	0,002	0,003	0,06
3 m HNO ₃ : 2 h	0,02	0,02	0,02	0,3
4 h	0,007	0,01	0,008	0,08
4 m HNO ₃ : 2 h	0,003	0,01	0,02	0,2
4 h	0,003	0,01	0,02	0,09
<u>Einwirkverfahren: 2 Stunden bei 200°C</u>				
polierte Plättchen				
2 m HNO ₃ : 2 h	≤ 0,10 ⁺	2,0	≤ 0,10 ⁺	1,1
4 h	— 0,10 ⁺	0,4	≤ 0,10 ⁺	0,3
gebeizte Plättchen				
2 m HNO ₃ : 2 h	≤ 0,10 ⁺	0,8	0,1	0,6
4 h	≤ 0,10 ⁺	0,3	≤ 0,10 ⁺	0,2
<u>Einwirkverfahren: 1 Stunde bei 450°C</u>				
polierte Plättchen				
2 m HNO ₃ : 2 h	1,3	5,0	2,5	1,4
4 h	0,2	0,8	0,7	0,4
gebeizte Plättchen				
2 m HNO ₃ : 2 h	0,2	1,3	0,3	0,7
4 h	≤ 0,10 ⁺	0,4	≤ 0,10 ⁺	0,7

⁺ Erfassungsgrenze

2.8 Wasserlabor

M. Bittmann

Das Wasserlabor ist zusammen mit dem Klärwerk im Zuge einer Umorganisation im Jahre 1969 der ADB angegliedert worden. Neben der routinemässigen Abwasserüberwachung, über die an anderer Stelle (S. 101) berichtet wird, führt es Untersuchungen über spezielle Probleme durch, die im Zusammenhang mit dem Klärwerk auftreten.

Chemieschlammwässerung durch Schilfpflanzen

Aufgabe und Durchführung dieses Verfahrens sind in einer früheren Veröffentlichung ausführlich beschrieben worden [14]. Die diesbezüglichen Entwicklungsarbeiten wurden im Jahre 1969 weitergeführt.

Die analytische Beobachtung von Schlamm und Sickerwasser wurde fortgesetzt, um zu Informationen über die mögliche Grundwasserbeeinträchtigung im Falle einer Deponie auf ungeschütztem Untergrund zu kommen. Während die Zusammensetzung des Schlammes relativ konstant blieb, schwankte die der Sickerwässer in weiten Grenzen. So lagen die Abdampfrückstände z.B. zwischen 1,4 und 4,5 g/l mit einem Durchschnittswert von ca. 2,5 g/l. Der Abdampfrückstand setzte sich zu mehr als 90 % aus anorganischen Inhaltsstoffen zusammen, beispielsweise ca. 35 % Ca, 37 % Chlorid, je 10 % Sulfat und Kohlendioxid. Demgegenüber lagen die Gehalte an organischer Substanz mit weniger als 8 %, an Phosphat mit ca. 0,8 % und an Gesamt-Stickstoff (einschliesslich organisch gebundenen Stickstoff) mit ca. 1,7 % sehr niedrig.

Erste Vergleiche der Auslaugbarkeit dieser Rückstände mit derjenigen natürlicher Böden ergaben, dass zwar die 5-10 fache Substanzmenge auslaugbar war, insgesamt aber trotz der verwendeten extrem grossen Wassermengen nicht mehr als maximal 5 Gew.-% der Trockenmasse des Rückstandes entfernt werden konnten. Diese vorläufigen Befunde lassen eine schädliche Grundwasserbeeinflussung als wenig wahrscheinlich erscheinen.

Umbau der Fäkalkläranlage

Nach provisorischen Änderungen des Verfahrensablaufes im Fäkalsystem wurde die Zweckmässigkeit der in Aussicht genommenen Umbaumassnahmen im Anlagemaßstab überprüft. Durch die gleichmässigere Verteilung der Abwassermengen über 24 Stunden liessen sich die Konzentrationsschwankungen im Primär- und Sekundärablauf verringern. Durch Kontrolle der Stickstoff- und Phosphorfracht sowie ihrer Verteilung und Elimination wurde die Auswirkung einer Simultanfällung mit Eisenchlorid auf die Stickstoff- und Phosphorbeseitigung und die Beschaffenheit von Tropfkörperbewuchs und Nachklärbeckenschlamm untersucht. Diese Untersuchungen mussten mit Beginn des Frostwetters vorzeitig unterbrochen werden.

Gegen Jahresende wurden Versuche zur aeroben Behandlung von Fäkalschlamm im Labormaßstab begonnen und zwar zunächst mit Sekundärschlamm. Sie lieferten erste Hinweise für die Anordnung der Versuche, die Versuchsdauer und geeignete Versuchs-kriterien.

3. PROJEKTGRUPPE

W. Diefenbacher

Aufgabe der Projektgruppe ist die Bearbeitung der in der Abteilung Dekontaminationsbetriebe auftretenden technischen Fragen. Die beiden wichtigsten sind z.Z. die Entwicklung einer Mehrzweckversuchsanlage zur Verfestigung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen (Projekt "VERA") und die kerntechnischen Entwicklungsarbeiten zur Endlagerung radioaktiver Abfälle. In diesem Zusammenhang wurde die frühere "Studiengruppe Tieflagerung" in die Projektgruppe eingegliedert. Die Aufgabenverteilung zwischen der Gesellschaft für Strahlenforschung und der Gesellschaft für Kernforschung auf dem Sektor der Endlagerung radioaktiver Abfälle blieb wie bereits früher beschrieben [15].

3.1 Mehrzweck-Versuchsanlage für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfalllösungen (VERA)

W. Diefenbacher

Auf dem Gebiet der Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen in Glas sind neben den inaktiven Laborversuchen sowie den Arbeiten an einer hochaktiven Laboranlage (siehe S. 30) auch Versuche im halbtechnischen Maßstab geplant (Projekt VERA). Sie sollen die Möglichkeit bieten, auch die verfahrenstechnischen Fragen der Verfestigung zu studieren und eine Anlage zu entwickeln, die für den späteren Einsatz im Routinebetrieb geeignet ist.

Unter den in anderen Ländern gebauten Anlagen hat sich keine in ihrer Gesamtheit als für die eigenen Verhältnisse optimal erwiesen. Deshalb wurde in der VERA versucht, aus den bisher bekannten Anlagen die für die hiesige Situation am besten geeigneten Komponenten herauszugreifen und mit eigenen Entwicklungen zu einem optimalen Verfahren zu kombinieren.

Das der VERA zugrundeliegende Verfahren umfasst im wesentlichen

- eine Denitrierstufe zur Zerstörung der freien Salpetersäure und eines Teils der Spaltproduktnitrate durch Reaktion mit Ameisensäure,
- einen Sprühkalzinator, in dem die Spaltproduktlösung bis zur Trockne eingedampft und ein weiterer Teil der Nitrate thermisch zerstört wird,
- eine Schmelzstufe zur Erzeugung der Glasschmelze.

Diese Verfahrenskombination erlaubt eine kontinuierliche Betriebsweise und die Anpassung an grosse Durchsätze. Abb. 16 zeigt das Fließschema der geplanten Anlage.

Das Verfahren der Denitrierung wurde bei der ADB entwickelt (S. 26). Um die bei den bisher bekannten Sprühkalzinatoren mit Wandbeheizung auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde ein neues Beheizungssystem gewählt. Die für die Verdampfung der Abfalllösung und Kalzinierung der Spaltproduktnitrate notwendige Wärme wird

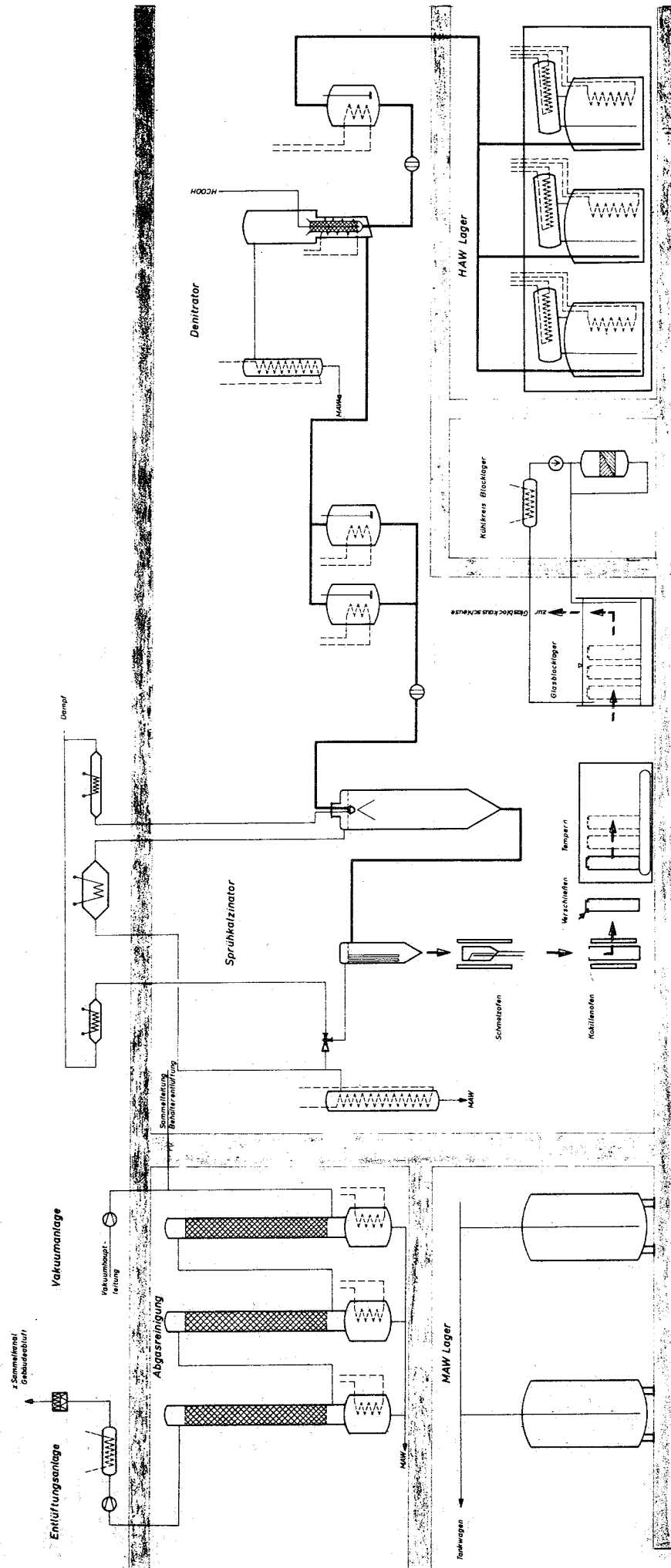


Abb. 16 Schema der Verglasungsanlage "VERA"

einem Kreislauf mit überhitztem Wasserdampf (1 ata, 650°C) entnommen. Der Kreislauf wird durch einen Dampfstrahl-Ejektor angetrieben. Die Zerstäubung der Abfalllösung erfolgt in einer Zweistoffdüse mit Hilfe von überhitztem Dampf.

Um den Kreislauf aufrecht erhalten zu können, muss die beim Verdampfen der Abfalllösung entstehende Dampfmenge und der Treibdampf der Zerstäuberdüse und des Ejektors ständig abgeführt werden. Dies geschieht durch kontinuierliche Entnahme eines äquivalenten Teilstroms über einen Kondensator. Mit der abgenommenen Dampfmenge kann der Betriebsdruck im Kalzinator geregelt werden. Durch die Anwendung des Dampfkreislaufes bleibt die in der Abgasreinigung zu behandelnde Abgasmenge praktisch auf die bei der thermischen Zersetzung der Nitrate entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte beschränkt.

Die Anlage, die einen Durchsatz von 15 l hochaktiver Spaltproduktlösung pro Stunde haben wird, macht die Erweiterung eines bestehenden Betriebsgebäudes (frühere Abwasserdekontamination) um drei Heisse Zellen und einige Hilfsräume notwendig. Anfang 1971 soll mit den Bauarbeiten begonnen werden. Die Inbetriebnahme der Anlage ist für Ende 1973 vorgesehen.

Zur Durchführung von inaktiven halbtechnischen Versuchen wurde eine Sprühkalzinatoranlage beschafft. Sie soll im kommenden Jahr montiert und von der Laborgruppe in Betrieb genommen werden. Die Versuchsergebnisse sollen bei der Planung der Anlage VERA verwertet werden.

3.2 Endlagerung radioaktiver Abfälle

J.J. Heil und M.C. Schuchardt

3.2.1 Annahmebedingungen für schwachaktive Abfälle

Nach dem erfolgreichen Verlauf der bisherigen Versuchseinlagerung schwachaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse soll im Herbst 1971 die Routineeinlagerung beginnen. Hierfür waren Annahmebedingungen auszuarbeiten, die sowohl die Sicherheitsbedürfnisse der Asse voll befriedigen als auch wirtschaftlich tragbar sind. Dabei mussten sie auf die recht unterschiedlichen Verhältnisse der einzelnen Abfall-Anlieferer Rücksicht nehmen.

Nach dem bisherigen Stand der Überlegungen soll eine Bewertung der Abfälle in der Weise erfolgen, dass Abfälle in einfachen Verpackungen angeliefert werden dürfen, wenn sie von Natur aus (aktivierte Metalle etc.) oder infolge ihrer Behandlung (Einschluss in Beton, Bitumen usw.) so beschaffen sind, dass weder beim normalen Einlagerungsbetrieb noch bei Unfällen nennenswerte Kontaminationen entstehen können. Dagegen müssen Abfälle, die diesen Bedingungen nicht entsprechen, in stabilen Behältern angeliefert werden; ihre spezifische Aktivität ist auf kleinere Werte festgesetzt als bei gut fixierten Abfällen. Abfälle, von denen weder die Verpackung noch der Inhalt gewissen Mindestanforderungen genügen, können nicht angenommen werden. Alle einzulagernden Abfälle müssen fest bzw. verfestigt sein. Abfälle, aus denen gasförmige Radionuklide entweichen können, werden nur in sehr beschränkten Mengen angenommen.

Es ist geplant, die Annahmebedingungen im kommenden Jahr mit den künftigen Ablieferern zu diskutieren und sie anschliessend in eine verbindliche Form zu bringen.

3.2.2 Mittelaktive Abfälle

Beschickungsanlage

Die bereits früher beschriebene Anlage zur Einlagerung von mittelaktiven Abfällen in das Salzbergwerk Asse [15] wurde von den Herstellern ausgeliefert und im Kernforschungszentrum aufgebaut. Durch Simulierung der Betriebsvorgänge wurde die Anlage intensiv erprobt. Dabei ergaben sich einige Möglichkeiten zur Vereinfachung des Betriebes und zur Erhöhung der Sicherheit. Die Anlage wurde anschliessend demontiert und zum Salzbergwerk Asse transportiert. Der Aufbau in der Grube ist nach Beendigung der Reparaturarbeiten am Schachtfördergerüst ab Mitte des Jahres 1970 vorgesehen.

Abschirmbehälter zum Transport von mittelaktiven Abfällen

Für den Transport grösserer Mengen mittelaktiver Abfälle zum Salzbergwerk Asse sind Einzel-Abschirmbehälter wegen des ungünstigen Verhältnisses von Abschirmgewicht zu Abfallvolumen unwirtschaftlich. Deshalb sollen die Abfälle nach Möglichkeit in Sammelbehältern transportiert werden. Hierbei tritt jedoch die Schwierigkeit auf, dass bei Auslegung der Abschirmung auf die höchste Dosisleistung ein grosser Teil der Abfälle mit zu starker Abschirmung transportiert wird; werden dagegen mehrere Abschirmbehälter verwendet, von denen jeder auf eine

bestimmte Dosisleistung ausgelegt ist, so sind diese in absehbarer Zeit nicht voll ausgelastet. Deshalb wurde ein Sammel-Abschirmbehälter entwickelt, der es erlaubt, durch Ineinandersetzen des Grundbehälters in einen bzw. zwei Zusatzabschirmbehälter die Wandstärke zu variieren. Auf diese Weise reduzieren sich sowohl die Investitions- als die Transportkosten auf ein Minimum.

Der Sammelbehälter (Abb.17) ist für die Aufnahme von sieben Rollreifenfässern (200 l) ausgelegt. Er besteht aus einem zylindrischen Körper mit Boden und einem abnehmbaren Deckel. Die Abfallfässer sind darin in einem drehbaren, motorgetriebenen Magazin untergebracht. Die Befüllung und Entleerung des Behälters erfolgt über die Öffnungen im Deckel, die durch einen Strahlenschutzschieber verschlossen werden. In einer Heissen Zelle kann der Sammelbehälter direkt befüllt und entleert werden; ausserhalb einer Zelle muss dies über einen aufgesetzten Einzel-Abschirmbehälter erfolgen.

Durch Variation der Abschirmdicke kann der Sammelbehälter folgende Abfälle aufnehmen:

- Grundbehälter (150 mm Stahl) für Abfälle bis zu einer Dosisleistung von 10^2 R/h,
- Grundbehälter + Zusatzbehälter I (Abschirmdicke 200 mm Stahl) für Abfälle bis zu einer Dosisleistung von ca. 10^3 R/h,
- Grundbehälter + Zusatzbehälter I und II (Abschirmdicke 245 mm Stahl) für Abfälle der Dosisleistung bis zu 10^4 R/h.

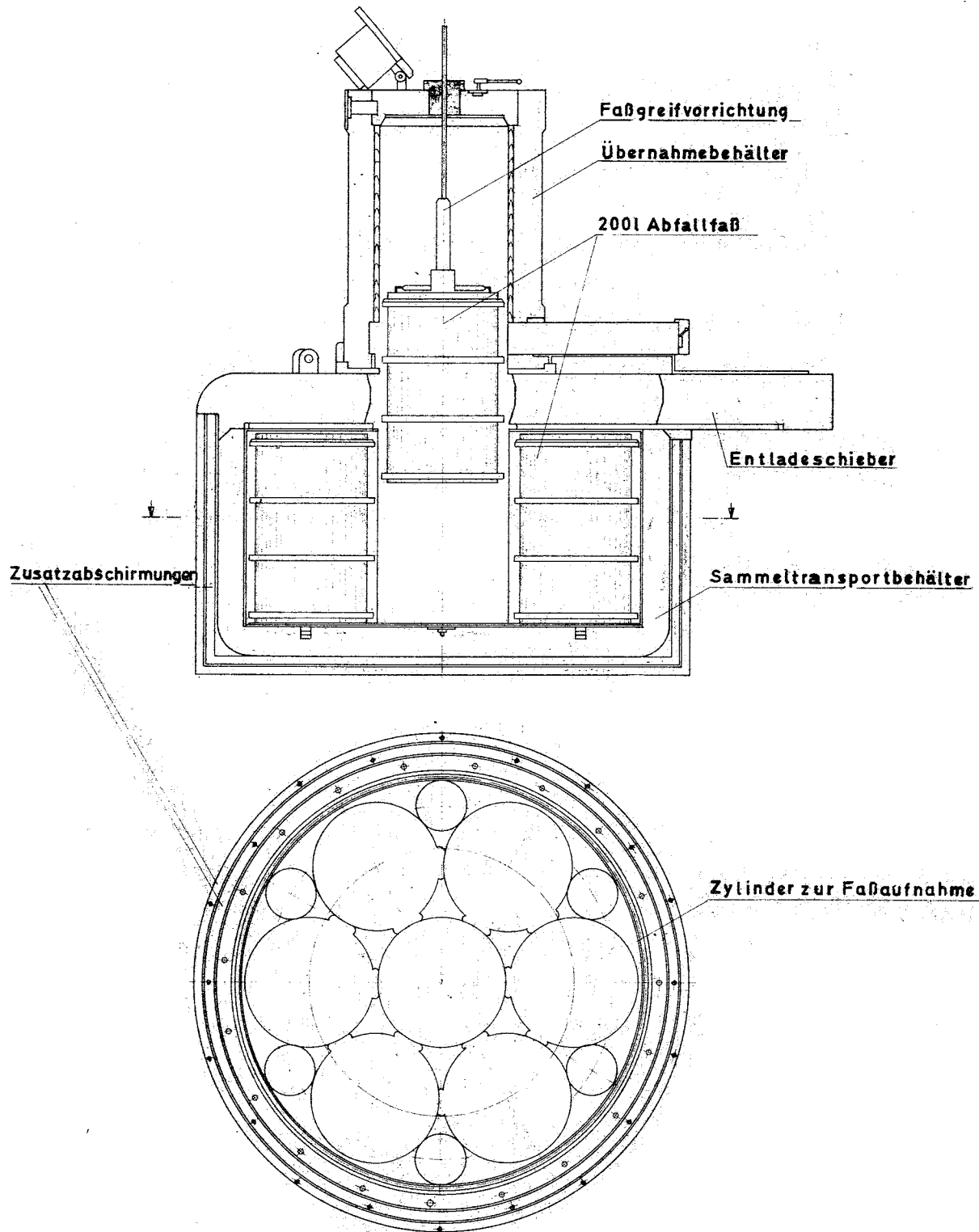


Abb. 17 Sammelabschirmbehälter zum Transport mittelaktiver Abfälle mit aufgesetztem Einzelabschirmbehälter

Die Gewichte dieser Anordnungen einschliesslich der Transportpaletten betragen 25 t, 30 t und 35 t. Hierin ist das Gewicht von 7 Abfallfässern mit max. 2,5 t enthalten.

Da die Abmessungen und das Gewicht des Sammelbehälters den Transport nach untertage nicht erlauben, müssen die Abfallfässer in der Schachthalle der Asse in Einzel-Abschirmbehälter umgeladen werden. Der erste Einzelbehälter dieses Typs ist bereits vorhanden. Zwei weitere werden bis zum Beginn der ersten Einlagerung mittelaktiver Abfälle im Herbst 1971 zur Verfügung stehen. Eine Beschreibung dieser Behälter ist bereits früher erfolgt [15].

3.2.3 Hochaktive Abfälle

Bezüglich der Aufheizung des Salzgebirges durch die Einlagerung hochaktiver Abfälle sind die Studien zur Einengung der variablen Parameter, wie Durchmesser der Zylinder, Alter des Abfalls, Abstand und Tiefe der Lagerbohrungen, fortgesetzt worden. Die vorläufigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der hochaktive Abfall mindestens drei Jahre alt sein muss, um noch mit vertretbarem Aufwand im Salzbergwerk Asse eingelagert werden zu können.

Erste Vorstudien zur Entwicklung von Transportbehältern für diese hochaktiven Abfälle wurden durchgeführt. Die endgültige Planung für die Einlager- und Transport-Einrichtungen wird nach Abschluss der Parameterstudien erfolgen.

3.2.4 Temperaturversuche im Salzbergwerk Asse

Nachdem im Jahr 1968 während der Schachtreparaturarbeiten die Versuchsanlage auf der 490 m-Sohle durch einen Defekt an der Wasserhaltungsanlage teilweise überflutet wurde und als Folge hiervon die elektrischen Erhitzer im Temperaturfeld II ausfielen, wurde am Ende des Berichtszeitraumes die gesamte Versuchsanlage auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft und die beschädigten Aggregate repariert. Mit der Wiederaufnahme der Heizversuche ist im Frühjahr 1970 zu rechnen.

3.2.5 EURATOM-Vertrag 006-64-12 WASD - Salzbergwerk Asse

Die Untersuchungen zum Projekt "Kavernenanlage" auf dem Salzstock Asse sind im Berichtszeitraum fortgesetzt worden.

Nach Auswertung der Ergebnisse einer Erkundungsbohrung auf dem Salzstock Asse durch das Institut für Tief-
lagerung der Gesellschaft für Strahlenforschung kann demnächst über das weitere Vorgehen bei der Durchführung dieses Projektes entschieden werden.

4. BETRIEBSGRUPPE

W. Bähr

4.1 Transport und Lagerung radioaktiver Abfälle

W. Hempelmann

Der Anfall an festen radioaktiven Abfällen ist im Jahr 1969 gegenüber dem vergangenen Jahr stark angestiegen. Mit dieser Steigerung war, nachdem keine neuen Anlieferer hinzukamen, nicht zu rechnen. Offensichtlich wächst mit zunehmendem Alter der Anlagen auch die Menge der radioaktiven Abfälle, weil in erhöhtem Masse Reparatur- und Dekontaminationsarbeiten erforderlich werden. In der Tabelle 11 sind die Abfallmengen der Jahre 1968 und 1969 und die Zuwachsraten bei den verschiedenen Abfallarten zusammengestellt.

Tabelle 11 zeigt, dass insbesondere der Anfall an brennbaren und an mittelaktiven Abfällen überdurchschnittlich zugenommen hat. Dagegen ist die Menge der kernbrennstoffhaltigen Abfälle nahezu konstant geblieben.

1969 wurden 108 m^3 radioaktive Abfälle an das Endlager abgegeben. Weitere $552,5 \text{ m}^3$ wurden in der Einengungsanlage verarbeitet. Trotzdem stieg der Lagerbestand bis zum Jahresende auf rund 1040 m^3 an.

Tabelle 11 Anfall fester radioaktiver Abfälle im Jahre 1969 und Vergleichszahlen des Vorjahres

Abfallart	1969 [m ³]	1968 [m ³]	Änderung [%]
Anfall radioaktiver Abfälle	1049,6	730,3	+ 44
davon betonierte Schlämme und Verdampferkonzentrate +)	193,0	136,4	+ 41
brennbare Abfälle	640,4	411,5	+ 56
paketierbare Abfälle	155,4	125,0	+ 24
kernbrennstoffhaltige Abfälle	47,0	49,2	- 4
mittelaktive Abfälle (>1 rem/h)	13,8	8,2	+ 68
Rückstände der Einengungsanlage ++)	71,2	36,8	+ 93
Kernbrennstoffhaltige Abwässer	6,8	6,5	+ 4
Mittelaktive Abwässer	74,8	47,6	+ 57
Kontaminierte Lösungsmittel	3,6	2,0	+ 80

+) Rückstände aus der Abwasserdekontamination

++) z.B. Asche und paketierte Abfälle

Von der Transportgruppe wurden neben den in Tabelle 11 genannten Abfällen auch die nicht über die Rohrbrücke geleiteten Abwässer (ca. 6000 m³) zu den Dekontaminationsanlagen transportiert. Daneben wurden etwa 1500 Mannstunden für ausserhalb des eigentlichen Tätigkeitsbereichs liegende Arbeiten aufgewendet. Es handelte sich dabei um

Transporte für die Wäscherei und die übrigen Dekontaminationsbetriebe, Umzüge sowie um Einsätze des Kerntechnischen Hilfzuges.

Zu grösseren Unfällen oder Kontaminationen kam es 1969 nicht. Die Strahlenbelastung der Mitarbeiter betrug im Höchstfall 3100 mrem im Jahr.

4.2 Abwasserdekontamination

0. Nentwich

Betriebsergebnisse

Tabelle 12 zeigt den Gesamtanfall schwach- und mittelaktiver Abwässer im Jahr 1969.

Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die Aufteilung der Aktivitätskonzentration auf die angelieferten Wässer; ihre Herkunft ist aus Tabelle 14 zu ersehen. Die radioaktiven Abwässer wurden im Brüdenkompressionsverdampfer (Leistung 4,5 t/h) eingedampft, die erhaltenen Konzentrate mit einem durchschnittlichen Salzgehalt von 20 % wurden in der bereits beschriebenen [2e] Zementiereinrichtung fixiert und in Fässer abgefüllt. Tabelle 15 zeigt die Betriebskosten für das Jahr 1969.

Betriebserfahrungen

Im Jahr 1969 war keine Steigerung der Menge der angelieferten radioaktiven Abwässer im Vergleich zum Vorjahr, wohl aber eine sehr starke Erhöhung der Radioaktivität zu verzeichnen. So betrug die Gesamtaktivität der schwach- und mittelaktiven Wässer im Berichtsjahr etwa 700 Ci gegenüber 60 Ci im vorangegangenen Jahr.

Trotz der um mehr als den Faktor 10 gestiegenen Aktivität der Wässer lag die gesamte Restaktivität der dekontaminierten Wässer unter der des Vorjahres und betrug

Tabelle 12 Durchsatz der Abwasserdekontaminationsanlage

Jahr		1969	1968
Gesamtmenge des radioaktiven Abwassers	[m ³]	8492	9331
Anteil an der Gesamt-Chemie-Abwassermenge	[%]	3,7	4,7
Schwachaktive Wässer	[m ³]	8413	9278
Gesamtaktivität	[Ci] α	1,7	0,17
	β	312	1,9
Durchschnittsaktivität	[Ci/m ³]		
	α	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	β	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mittelaktive Wässer (Tankwagen)	[m ³]	79	53
Gesamtaktivität	[Ci] α	7,9	0,99
	β	364	59
Durchschnittsaktivität	[Ci/m ³]		
	α	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
	β	4,6	1,12
Mittelaktive Wässer (Cendrillons und Kleinbehälter)	[l]	53	33
Gesamtaktivität	[Ci] α+β	100	120
Restaktivität der dekontaminierten Abwässer			
Gesamtaktivität	[Ci] α	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
	β	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Durchschnittsaktivität	[Ci/m ³]		
	α	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
	β	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 13 Aktivitätsverteilung der radioaktiven
Abwässer 1969

Aktivitätskonzentration ($\alpha+\beta$) [Ci/m ³]	Schwachaktive Abwässer [%]	Mittelaktive Abwässer [%]
10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶	0,1	-
10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵	14,5	-
10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	52,8	-
10 ⁻⁴ - 10 ⁻³	27,9	-
10 ⁻³ - 10 ⁻²	4,2	-
10 ⁻² - 10 ⁻¹	0,5	25
10 ⁻¹ - 1	0,1	32
1 - 10	-	38
10 - 100	-	5
Gesamtmenge [m ³]	8413	79

nur etwa 4,5 mCi gegenüber 18 mCi im Jahre 1969. Daraus ist eine sehr zufriedenstellende Effektivität der seit Mitte 1968 in Betrieb befindlichen neuen Anlage ersichtlich. Der durchschnittliche Dekontaminationsfaktor lag bei $1,5 \cdot 10^5$, d.h. den Wässern konnten 99,9993 % ihrer Radioaktivität entzogen werden. Auch hinsichtlich ihrer Betriebssicherheit erfüllte die Anlage vollkommen die in sie gesetzten Erwartungen. Neben diesen guten Erfolgen waren jedoch auch einige unbefriedigende Erfahrungen mit verschiedenen Hilfseinrichtungen zu verzeichnen.

Tabelle 14 Herkunft der radioaktiven Abwässer (1969)

	schwachaktiv [m ³]	mittelaktiv [m ³]
Reaktor FR 2	821	6
Reaktor MZFR	1508	30
Institut für Radiochemie	1011	-
Institut für Heisse Chemie	701	-
Institut für Strahlenbiologie	60	7
Heisse Zellen (RB)	1210	25
Gerätedekontamination	670	3
Veraschung	390	-
Aktive Wäscherei	799	-
Eigene Spülwässer	559	-
Andere Anlieferer	684	8

- Die im Eingangs- und Ausgangsbehältersystem verwendeten Vulkatheneleitungen wurden sehr häufig undicht und machten mehrere Reparaturen erforderlich.
- Die Abführung der Leckwässer bei den Pumpendichtungen ist nicht befriedigend gelöst und verursacht deshalb Kontaminationen im Pumpenraum.
- Bei der Planung der Anlage wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Edelstahlleitungen zu den Behältern in abgeschirmten Kabinen jeweils nach Beendigung der Beschickung zwecks Reinigung gespült werden können.

Tabelle 15 Betriebskosten in DM pro Kubikmeter
radioaktives Abwasser im Jahre 1969.

Personal	31,60
Material	6,90
Strom, Dampf, Heizung, Wasser, Pressluft	10,80
Instandhaltung	21,10
Allgemeine Umlagen (Wäscherei, Abwasser, Reinigung, Wache, Feuerwehr, Busse, Kantine, Hauptlager usw.)	10,00
Besondere Umlagen (Lager für radioaktive Abfälle, Gerätedekontamina- tion, Strahlenschutz, Werksarzt usw.)	55,30
Verwaltungskosten	3,80
Abschreibungen:	
Eigene (Gebäude und Ein- richtung)	49,90
Rohrbrücke	7,10
Umgelegte Abschreibungen anderer Betriebe und Abtei- lungen	21,40
<hr/> G e s a m t	<hr/> 218,00 DM/m ³

Die Erfahrung zeigte jedoch, dass die stark strahlenden Ablagerungen in den Leitungen durch Wasserspülungen nicht und durch Säurespülungen nur teilweise zu beseitigen sind. Eine nachträgliche Abschirmung gestaltet sich wegen der hohen Abschirmgewichte schwierig.

- Der hohe Gehalt an Tritium in einigen Abwasserchargen macht es häufig notwendig, diese Wässer entsprechend

der Verdünnungskapazität des Klärwerkes in Teilraten abzugeben. Dies erfordert einen zusätzlichen Arbeitsaufwand bis zu 1 1/2 Mann-Tagen. Eine Änderung des Ableitungsverfahrens ist aus dieser Sicht wünschenswert.

4.3 Einengung der festen radioaktiven Abfälle

W. Hempelmann

In der provisorischen Einengungsanlage wurden 1969 insgesamt $552,5 \text{ m}^3$ radioaktive Abfälle eingeengt, davon $412,7 \text{ m}^3$ durch Veraschung und $139,8 \text{ m}^3$ durch Paketierung. Die Steigerung des Durchsatzes gegenüber dem Vorjahr ist auf eine höhere Leistung pro Schicht (von $1,38$ auf $1,43 \text{ m}^3$) und auf eine erhebliche Verminderung der Reparaturschichten (von 130 auf 87) zurückzuführen.

In der Tabelle 16 werden einige Betriebsdaten der Einengungsanlage aus dem Jahr 1969 denen des Vorjahres gegenübergestellt.

Tabelle 16 Betriebsdaten der Einengungsanlage 1969 und 1968

	1969	1968	Änderung [%]
Gesamtdurchsatz	$552,5 \text{ m}^3$	$476,3 \text{ m}^3$	+ 16
Durchsatz Veraschung	$412,7 \text{ m}^3$	$394,2 \text{ m}^3$	+ 4,7
Durchsatz Paketierung	$139,8 \text{ m}^3$	$82,1 \text{ m}^3$	+ 70
Rückstand an Asche	$5,4 \text{ m}^3$	$5,0 \text{ m}^3$	+ 8
Rückstand an paketier- tem Abfall	$65,8 \text{ m}^3$	$31,8 \text{ m}^3$	+ 107
Einengungsfaktor Veraschung	77:1	79:1	- 2,5
Einengungsfaktor Paketierung	2,12:1	2,59:1	- 18
Entleerte Abfallbehälter	2440	1945	+ 25
Leistung pro Schicht	$1,43 \text{ m}^3$	$1,38 \text{ m}^3$	+ 3,6
Zahl der Betriebsschichten	386	345	+ 12
Zahl der Reparaturschich- ten	87	130	- 33
Zahl der Mitarbeiter	10	10	± 0

Die Tabelle zeigt, dass der Einengungsfaktor bei der Veraschung weitgehend konstant geblieben ist. Die schlechtere Volumenreduktion bei der Paketierung ist darauf zurückzuführen, dass im Jahr 1969 eine grosse Menge von Schrott aus der alten Abwasserdekontaminationsanlage paketierte wurde. Diese Abfälle liessen sich nur schlecht pressen.

Grössere Unfälle oder Kontaminationen gab es im vergangenen Jahr nicht. Ein kleiner, durch organische Lösungsmitteldämpfe hervorgerufener Brand konnte innerhalb von Minuten vom Betriebspersonal selbst gelöscht werden.

Die Belegschaft der Einengungsanlage blieb 1969 mit 10 Mann auf dem Vorjahresstand. Die durchschnittliche Jahresdosis der Mitarbeiter betrug 2200 mrem. Als Spitzenwert wurden 2850 mrem/Jahr gemessen.

In der Veraschungsanlage führten verschiedene kleinere Umbauten, wie z.B. der Einbau einer zentralen Staubsauganlage aus vorhandenen Teilen zu betrieblichen Erleichterungen. Durch die vollständige Umstellung der Anlage auf keramische Filterelemente konnte eine wesentlich grössere Betriebssicherheit erreicht werden. Die Standzeit der keramischen Elemente beträgt nun etwa 4 Wochen bei den Grob- und etwa 3 bis 4 Monate bei den Feinfiltern.

Die Arbeiten an der Lösungsmittelverbrennung wurden fortgesetzt. Die Anlage ging im Juli 1969 erstmals in Betrieb. Bei den ersten Versuchen wurden Gemische inaktiver Lösungsmittel in Gegenwart eines Propangas-Stützfeuers verbrannt. Die dabei im Ofen erreichten

Temperaturen waren jedoch zu gering und die Anlage erreichte nur eine Leistung von 2,5 l/h. Durch Zugabe von 30 % Altöl zu den Lösungsmitteln konnte der Durchsatz auf 4,5 l/h erhöht werden. Ein Stützfeuer ist nicht mehr erforderlich.

Um die Temperatur vor dem Gaswäscher zu erniedrigen, wurde die Verbindungsleitung zwischen diesem und dem Ofen mit einem Kühlmantel umgeben. Die Rauschgase werden vor Ableitung in den Kamin über ein Feinfilter gereinigt. Damit sind die Voraussetzungen für die Aufnahme eines aktiven Probetriebes gegeben. Dieser soll nach einigen weiteren inaktiven Versuchen im März 1970 aufgenommen werden.

Die Fertigstellung des Neubaues verzögerte sich etwas. Nach den neuen Terminplänen soll die Anlage Ende des Jahres den Probetrieb beginnen. Für Anfang 1971 ist mit Aufnahme des aktiven Betriebs zu rechnen.

4.4 Gerätedekontamination

M. Kienhöfer

Im Berichtszeitraum wurden 500 verschiedene Aufträge ausgeführt, die einem Geräteneuwert von 3,5 Millionen DM entsprechen. Darüberhinaus wurden in der Grossgerätedekontamination erstmals einige Kubikmeter sperriger schwachaktiver Abfälle zerkleinert.

Die meisten kontaminierten Geräte wurden von den Heissen Zellen, dem FR 2 und dem MZFR geliefert. Erhebliche Mengen fielen auch beim Abbau der alten Abwasserdekontaminationsanlage an. Die Dekontaminationsaufträge von Fremdfirmen betragen wie im Vorjahr etwa 10 % der eigenen Arbeiten.

Stark zugenommen haben die inaktiven Beizarbeiten an Edelstahlteilen, da im Zentrum nur die Gerätedekontamination über eine grosse Edelstahlbeisanlage verfügt.

Durch eine grössere Plutoniumkontamination wurden 75 % der gesamten Gerätedekontamination für einige Monate ausser Betrieb gesetzt (siehe S.96). Bedingt durch diesen Vorfall, zu dessen Beseitigung auch das Personal der Gerätedekontamination eingesetzt war, konnte der Durchsatz im Jahr 1969 nicht erhöht werden.

Die Anlagen zur Dekontamination α -kontaminierter Grossgeräte konnten Mitte des Jahres in Betrieb genommen werden. Zunächst wurden dort eine Reihe Pu-kontaminierter Plexiglasboxen zerkleinert, in Fässer verpackt und mit Zement fixiert.

Die α -Kleingerätedekontamination wurde ebenfalls fertiggestellt, so dass darin die ersten kontaminierten Manipulatoren aus den Heissen Zellen bearbeitet werden konnten. Ferner wurde eine neuentwickelte Faßschleuse mit α -dichtem Doppeldeckel unter echten Kontaminationsbedingungen getestet.

Die ersten Betriebserfahrungen in der β -Gross- und Kleingerätedekontamination waren sehr gut. Besonders bewährt haben sich die beiden grossen Arbeitsboxen in der Grossgerätedekontamination. Sie sind beide ununterbrochen in Betrieb. Von grossem Vorteil ist das Vorhandensein einer Läppanlage in der 3 x 5 m-Box.

In der Kleingerätedekontamination konnten durch die Verbindung der einzelnen Arbeitsboxen über ein Tunnelsystem im Vergleich zur alten Anlage, in der jede der Einrichtungen einzeln angeordnet war, schnellere Durchsätze erreicht werden.

Die Dosisleistung der zu bearbeitenden Gegenstände, insbesondere derjenigen aus Reaktoren, hat in einigen Fällen stark zugenommen. So wurden Teile mit einer Dosisleistung von etwa 100 r/h an der Oberfläche bearbeitet. Die Einrichtungen zur Handhabung solcher Teile sind noch unzureichend. Diese zu verbessern wird eine der Aufgaben in der Zukunft sein.

Der Personalstand in der Gerätedekontamination hat sich gegenüber dem Vorjahr um 1 Mitarbeiter auf 16 erhöht.

Es wurden 7750 Deko-Stunden und zusammen mit der Einsatzgruppe beim Plutonium-Unfall weitere 4600 Stunden geleistet. Besonders zu erwähnen ist das starke Ansteigen

von Arbeiten, die das Tragen von Gasschutzanzügen notwendig machen. So wurden im Jahr 1969 insgesamt 700 Stunden unter schwerem Atemschutz gearbeitet.

Die Personendosis der Mitarbeiter betrug im Durchschnitt 1,1 rem/Jahr, im Höchstfall 2,2 rem/Jahr.

4.5 Dekontaminations-Einsatzgruppe und Aktive Werkstatt

M. Kienhöfer

Die Dekontaminations-Einsatzgruppe musste in diesem Jahr eine Reihe grösserer und schwieriger Einsätze durchführen. Insgesamt gab es 7 Alarmeinsätze, die 7700 Stunden in Anspruch nahmen. Hiervon wurden 2200 mit eigenem Personal und 5500 von anderen Gruppen der ADB, insbesondere der Gerätedekontamination, geleistet.

Bei normalen Einsätzen in Fremdabteilungen wurde 5500 Stunden gearbeitet. Es handelte sich hierbei um Umbau- und Dekontaminationsarbeiten in Heissen Zellen, die in hohen Strahlenfeldern durchgeführt wurden und das Tragen von Gasschutzanzügen erforderlich machten. Weitere umfangreiche Arbeiten waren das Wechseln von α -kontaminierten Abluftfiltern und das Reinigen grosser Reaktor-Abwassertanks.

In der provisorischen Werkstatt wurden 2200 Arbeitsstunden geleistet, davon 165 Stunden an höher aktiven Teilen.

Etwa 30 % der Arbeitszeit der Dekontaminations-Einsatzgruppe wurden für Abbrucharbeiten alter Anlage, wie beispielsweise die Abwasserdekontamination und die ehemalige Kleingerätedekontamination, aufgewendet. In diesen Gebäuden mussten die kontaminierten Abluftkanäle, Abwasserleitungen, Abwasserbehälter und Teile des Fussbodens demontiert und gereinigt werden. Weiterhin wurden auch die beiden Abwasserverdampfer abgebaut. Die Arbeiten

in der alten Abwasserdekontamination werden sich bis in das kommende Jahr hinein erstrecken.

Im Rahmen des Kerntechnischen Hilfszugs (KTH) wurden in diesem Jahr zwei Einsätze durchgeführt. Einer davon war der Abbau eines Radiumlabors, der 5 Mann eine Woche in Anspruch nahm. Ausserdem wurde Personal an den KTH-Fahrzeugen ausgebildet und trainiert.

Von den Alarmeinsätzen sollen zwei wegen des grossen Umfanges etwas näher beschrieben werden. In beiden Fällen handelte es sich um stärkere Plutonium-Kontaminationen.

Bei dem Vorfall am SNEAK wurden aus einem undichten Brennelement etwa 10 bis 100 mg Plutoniumoxid-Staub freigesetzt und durch die Kühlluft des Elementblocks im ganzen Containment verteilt. Dadurch mussten nicht nur der Elementblock, sondern auch Luftkanäle, Treppen und grössere Fussbodenflächen gereinigt werden. Der Dekontaminationstrupp, unterstützt vom Betriebspersonal des SNEAK, war hierbei 681 Stunden im Einsatz.

Die Plutoniumkontamination in der Gerätedekontamination war der bisher grösste Unfall dieser Art im Zentrum. Er ereignete sich an einem Sonntag und machte einen Soforteinsatz erforderlich, da eine kleine Menge aktiven Abwassers ins Freie gelangt war. Deshalb wurden sofort insgesamt 35 Mann, bestehend aus Dekontaminationstrupp, Strahlenschutz, Strahlenmessdienst und Feuerwehr eingesetzt.

Die Beseitigung der kontaminierten Stellen ausserhalb des Gebäudes war nach 4 Tagen abgeschlossen. Es mussten hierbei 40 m² Strassenbelag abgetragen und in

Fässern einbetoniert werden. Die Regenwasserleitung konnte nach mehrmaligem Spülen und Auspumpen dekontaminiert werden.

Im Gebäude der Gerätedekontamination waren etwa 800 m² Fussboden kontaminiert. Die Reinigung der Anlagen gestaltete sich deshalb schwierig, weil die Räume durch zahlreiche Arbeitsgeräte und Maschinen vollgestellt waren, die vor der Dekontamination abgebaut werden mussten. Erschwerend kam hinzu, dass alle Arbeiten in Vollgasschutzanzügen auszuführen waren. Die Dekontaminationsarbeiten waren Ende des Jahres soweit fortgeschritten, dass der Betrieb wieder aufgenommen werden konnte. Der Kontaminationsvorfall erforderte den Einsatz der gesamten Einsatzgruppe. Bis Jahresende wurden ca. 5600 Stunden aufgewendet, von denen 4600 die Gerätedekontamination und 540 der Dekontaminationstrupp aufbrachte.

Eine Rekonstruktion des Vorfalls ergab folgenden Tatbestand: In der Plutonium-Abwasseraufbereitung, die vorübergehend in einem Raum der Gerätedekontamination untergebracht war, lagerten in einer grossen Box 180 l Abwasser mit etwa 1 g Pu und 0,5 g Am. Durch Abplatzen eines in der Box angebrachten Wasserschlauches und durch Undichtigkeit des dazugehörigen Ventils lief Wasser in die Box und sprengte, nachdem die Box zur Hälfte gefüllt war, die Handschuhe ab. Das Wasser verteilte sich dann auf dem Fussboden der Gerätedekontamination und trat schliesslich durch das Eingangstor des Lagers ins Freie. Einige Liter des aktiven Wassers liefen in einen Regengulli.

Über den gesamten Vorfall folgt nach Beendigung der Arbeiten ein ausführlicher Bericht.

Der Personalstand hat sich in diesem Jahr von 11 auf 13 Mann erhöht. Wegen des starken Anstiegs des Arbeitsanfalls ist eine weitere Erhöhung erforderlich, insbesondere nach Inbetriebnahme der Aktiven Werkstatt.

Die Strahlendosis der Mitarbeiter betrug durchschnittlich 1,5 rem/Jahr, maximal 2,7 rem/Jahr.

4.6 Abwasser-Sammel- und Kläranlage

W. Hempelmann

Die Kläranlagen für Chemie- und Fäkalabwässer einschliesslich der Abwassersammelstationen in den einzelnen Gebäuden des Zentrums und der Rohrbrücke für radioaktive Wässer wurden am 1. April 1969 im Zuge einer Neuorganisation von der ADB übernommen.

Der Anfall an Chemieabwasser stieg im Berichtszeitraum um 20 % auf 227 064 m³, der von Fäkalabwasser um 17 % auf 103 340 m³. In der chemischen Kläranlage und den Abwassersammelstationen waren keine besonderen Vorkommnisse zu verzeichnen. Lediglich bei der Inbetriebnahme der Rohrbrücken im Herbst kam es zu einigen kleineren Kontaminationen, die auf Leckagen an Blindflanschen zurückzuführen waren.

Im Bereich der biologischen Kläranlage führte die Überlastung während der normalen Arbeitszeit zu betrieblichen Schwierigkeiten und zu einer unvollständigen Reinigung. Durch Verwendung eines vorhandenen Beckens als Pufferbecken konnte eine gleichmässige Beaufschlagung der biologischen Kläranlage erzielt werden, die zu einer erheblichen Qualitätsverbesserung der abgeleiteten Wässer führte. Die versuchsweise Dosierung von Eisen(III)-chlorid in die Abwässer beim Auslauf aus den Vorklärbecken führte zu Verringerung des Phosphatgehaltes um die Hälfte und damit zu einer weiteren Qualitätsverbesserung.

In den Abwasserbetrieben waren am Jahresende 1969 insgesamt 21 Personen beschäftigt. 4 Mitarbeiter konnten durch Umorganisation und technische Rationalisierung freigestellt und in die übrigen Betriebsgruppen der ADB übernommen werden.

4.7 Wasserlabor

M. Bittmann

Im Jahre 1969 wurden im Wasserlabor folgende Routineuntersuchungen durchgeführt:

a) Für die Abwasserbeseitigung:

1426 Rohabwasserproben der chemischen Kläranlage

Die jeweils für den Aufbereitungsverlauf massgebliche Rohabwasserbeschaffenheit wird ermittelt aus pH-Wert, KMnO_4 -Bedarf, Gehalt an Schwermetallen, Chromat, Cyanid, Phenol, Bedarf an Neutralisationschemikalien und evtl. Flockungsverhalten. Der Anteil stark saurer Rohwässer mit extrem hohem Neutralisationsmittelbedarf, der eine Vorneutralisation erforderte, betrug rd. 34 % des gesamten Chemieabwassers, dagegen lag der Anteil mit Inhaltsstoffen, der anderweitig vorbehandelt werden musste, unter 1 %.

Die routinemässige Messung der Gehalte an Nitrat, Nitrit, Phosphat, Ammonium und waschaktiven Substanzen erfolgt zur Erfassung des Eliminationseffektes der Aufbereitung.

644 Endabläufe der chemischen Kläranlage und 178 Endabläufe der Fäkalanlage

Die rd. 20 in einer Endablaufprobe geprüften Einzelmerkmale (Aussehen, Temperatur, Trübung, Schwebstoffgehalt, Abdampfdruckstand, pH-Wert, KMnO_4 -Verbrauch, Gehalt an

Schwermetallen - Fe, Mn, Cr, Cu, Zn, Pb - Ba, Öl, Phenol, Chlorid, Phosphat, Nitrit, Nitrat, Ammonium, org. geb. Stickstoff, Sulfid, Cyanid, waschaktive Substanzen, Sauerstoffgehalt u. -sättigung, Fäulnisfähigkeit) dienen dem Nachweis der behördlich geforderten Ablaufbeschaffenheit, der betrieblichen Kontrolle der Reinigungswirkung der Anlagen und zur Erfassung der dem Vorfluter zugeleiteten Stofffrachten.

20 Schlammproben der chemischen Kläranlage

1 - 2 Stichproben pro Monat bestätigten, dass die Eindickung des Cyclatorschlammes auf mindestens 5 % Feststoffgehalt erreicht wurde.

b) Trinkwasserüberwachung

9 physikalisch-chemische und 84 bakteriologische Trinkwasseruntersuchungen wurden durchgeführt. Im Gegensatz zu den Vertragsanalysen des Chemischen Landesuntersuchungsamtes werden bei den chemischen Analysen zusätzlich Abdampfrückstand, Glührückstand, elektrische Leitfähigkeit, Gehalt an Na und K ermittelt.

Die bakteriologischen Untersuchungen beschränkten sich auf die Bestimmung der Gesamtkeimzahl, des Gehalts an E. coli und coliformen Bakterien. Da sich keine Beanstandungen ergaben, entfielen weitere Differenzierungen.

c) Wasseruntersuchungen für Heizwerke

In insgesamt 140 Proben von Weichwasser, Speisewasser, Kesselwasser und Sattdampf (bzw. -kondensat) wurden

pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Phenolphthalein- und Methylorange-Alkalität, Härte, Sauerstoffgehalt, Gehalt an Hydrazin, Chlorid, Phosphat, Silikat und Kupfer geprüft.

Literatur

- [1] Jahresbericht 1967 der ASD/Dekontamination.
KFK 888. [a] S. 49, [b] S. 58, [c] S. 54, [d] S.61
- [2] Jahresbericht 1968 der Abteilung Dekontaminations-
betriebe. KFK 1030.
[a] S. 43, [b] S. 58, [c] S. 62, [d] S. 79, [e] S. 13.
- [3] W. KLUGER, H. KRAUSE, O. NENTWICH, "Fixing of
Radioactive Residues in Bitumen". KFK 1037.
- [4] W. LUTZE, E. SCHIEWER, "Research on Glasses for Fission
Product Fixation", Annual Report No. 2 (1969).
Interner Bericht des Hahn-Meitner-Institutes Berlin.
- [5] J. SAIDL, J. RALKOVA, Kernenergie 10, 128 (1967).
- [6] J. D'ANS, E. LAX, "Taschenbuch für Chemiker und
Physiker", 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/
Heidelberg 1949, S. 1267.
- [7] M. SCHMIDT, "Parameterstudien zur Aufheizung des
Salzgebirges durch ein Quellenfeld zylindrischer
Wärmequellen". Interner Bericht des Instituts für
elektrische Anlagen und Energiewirtschaft der
TH Aachen (1968).
- [8] K. KÜHN, K. DÜRR, " Wärmeausbreitung und Deformations-
verhalten des Gebirges im Temperaturversuchsfeld 16
im Salzbergwerk Asse". Interner Bericht des Instituts
für Tieflagerung der Gesellschaft für Strahlen-
forschung (1969).
- [9] R.W. HECKMAN, J.A. RINGLIEN, E.L. WILLIAMS,
Phys. Chem. Glasses 8 (4), 145 (1967).
- [10] G.H. FRISCHAT, Ber.Dtsch.Keram.Ges. 44, 232(1967).
- [11] G.H. FRISCHAT, H.J. OEL, Glastechn.Ber. 39, 50 (1966).
- [12] J.A. GASTEW, Steklo i Keramika 10, 4 (1955).

- [13] P.C. CARMAN, J.Soc.Chem.Ind. 57, 225 (1938).
- [14] M. BITTMANN, K. SEIDEL, Gas- und Wasserfach 108, 488 (1967).
- [15] H. HEPP, H. KRAUSE, M.C. SCHUCHARDT und andere, "Tieflagerung radioaktiver Abfälle", Jahresbericht 1968. KFK 1138, GSF T 25.